Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química

SÉPTIMA EDICIÓN

J. M. Smith
H. C. Van Ness
M. M. Abbott



SERIE: INGENIERÍA QUÍMICA



INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA



INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA

SÉPTIMA EDICIÓN

J. M. Smith
University of California, Davis

H. C. Van Ness
M. M. Abbott
Rensselaer Polytechnic Institute

REVISIÓN TÉCNICA

Misael Flores Rojas
Profesor de Termodinámica
ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional



MÉXICO • AUCKLAND • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA
LISBOA • LONDRES • MADRID • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI • NUEVA YORK
SAN FRANCISCO • SAN JUAN • SAN LUIS • SANTIAGO
SÃO PAULO • SIDNEY • SINGAPUR • TORONTO

Director Higher Education: Miguel Ángel Toledo Castellanos
Director editorial: Ricardo A. del Bosque Alayón
Editor sponsor: Pablo E. Roig Vázquez
Editora de desarrollo: Lorena Campa Rojas
Supervisor de producción: Zeferino García García

Traducción: Efrén Alatorre Miguel
Esther Fernández Alvarado
Emilio Sordo Zabay

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA EN INGENIERÍA QUÍMICA
Séptima edición



*A Subsidiary of **The McGraw-Hill** Companies, Inc.*
Edificio Punta Santa Fe
Prolongación Paseo de la Reforma 1015, Torre A
Piso 17, Col. Desarrollo Santa Fe,
Delegación Álvaro Obregón
C.P. 01376, México, D. F.
Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736

ISBN-13: 978-970-10-6147-3
ISBN-10: 970-10-6147-0

(ISBN edición anterior: 970-10-3647-6)

Traducido de la séptima edición en inglés de la obra: *INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS*, by J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott.
ISBN 10: 0-07-310445-0
ISBN 13: 978-0-07-310445-4

6789012345 09865432107

Impreso en México
Impreso por Programas Educativos S.A. de C.V.

Printed in Mexico
Printed by Programas Educativos S.A. de C.V.

The McGraw-Hill Companies

Contenido

Lista de símbolos

A	Área
A	Energía de Helmholtz molar o específica $\equiv U - TS$
A	Parámetro, ecuaciones Empíricas, por ejemplo, en las ecuaciones (4.4), (6.76) y (12.14)
a	Aceleración
a	Área molar de una fase adsorbida
a	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas
$\bar{a}_i$	Parámetros parciales en ecuaciones de estado cúbicas
B	Segundo coeficiente virial, expansión en densidades
B	Parámetro en ecuaciones empíricas, por ejemplo, en las ecuaciones (4.4), (6.76) y (12.14)
$\hat{B}$	Segundo coeficiente virial reducido, definido por la ecuación (3.62)
B'	Segundo coeficiente virial, expansión en presiones
B^0, B^1	Funciones de la correlación generalizada del segundo coeficiente virial
B_{ij}	Interacción del segundo coeficiente virial
b	Parámetro en ecuaciones de estado cúbicas
$\bar{b}_i$	Parámetro pracial en ecuaciones de estado cúbicas
C	Tercer coeficiente virial, expansión en densidades
C	Parámetro, en ecuaciones empíricas, por ejemplo, ecuaciones (4.4), (6.76) y (12.14)
$\hat{C}$	Tercer coeficiente virial reducido, definido en la página 103.
C'	Tercer coeficiente virial, expansión en presiones
C^0, C^1	Funciones, correlación generalizada del tercer coeficiente virial
C_P	Capacidad calorífica molar o específica, a presión constante
C_V	Capacidad calorífica molar o específica, a volumen constante
C_P°	Capacidad calorífica en el estado estándar, a presión constante
ΔC_P°	Cambio en la capacidad calorífica estándar de reacción
$\langle C_P \rangle_H$	Capacidad calorífica media para cálculos de entalpía
$\langle C_P \rangle_S$	Capacidad calorífica media para cálculos de entropía
$\langle C_P^\circ \rangle_H$	Capacidad calorífica estándar media para cálculos de entalpía

$\langle C_P^\circ \rangle_S$	Capacidad calorífica estándar media para cálculos de entropía
c	Rapidez del sonido
D	Cuarto coeficiente virial, expansión en densidades
D	Parámetro en ecuaciones empíricas, por ejemplo, en las ecuaciones (4.4) y (6.77)
D'	Cuarto coeficiente virial, expansión en presiones
E_i	Nivel de energía
E_K	Energía cinética
E_P	Energía potencial gravitacional
F	Grados de libertad, regla de las fases
F	Fuerza
$\mathcal{F}$	Constante de Faraday
f_i	Fugacidad, especies puras i
f_i°	Fugacidad en el estado estándar
$\hat{f}_i$	Fugacidad de la especie i en solución
G	Energía de Gibbs molar o específica $\equiv H - TS$
G_i°	Energía de Gibbs en el estado estándar de la especie i
$\bar{G}_i$	Energía de Gibbs parcial de la especie i en solución
G^E	Energía de Gibbs de exceso $\equiv G - G^{id}$
G^R	Energía de Gibbs residual $\equiv G - G^{ig}$
ΔG	Cambio en la energía de Gibbs por mezclado
ΔG°	Cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción
ΔG_f°	Cambio en la energía de Gibbs estándar de formación
g	Aceleración local de la gravedad
g_c	Constante dimensional = $32.1740(\text{lbm})(\text{ft})(\text{lbr})^{-1}(\text{s})^{-2}$
g_i	Degeneración
H	Entalpía molar o específica $\equiv U + PV$
$\mathcal{H}_i$	Constante de Henry de la especie i en solución
H_i°	Entalpía en el estado estándar de la especie pura i
$\bar{H}_i$	Entalpía parcial de la especie i en solución
H^E	Entalpía de exceso $\equiv H - H^{id}$
H^R	Entalpía residual $\equiv H - H^{ig}$
$(H^R)^0$, $(H^R)^1$	Funciones en la correlación de la entalpía residual generalizada
ΔH	Cambio de entalpía ("calor") por mezclado; también calor latente de transición de fase
$\widetilde{\Delta H}$	Calor de solución
ΔH°	Cambio en el entalpía estándar de reacción
ΔH_0°	Calor estándar de reacción a la temperatura de referencia T_0
ΔH_f°	Cambio en la entalpía estándar de formación
h	Constante de Planck
I	Representa una integral definida, por ejemplo en las ecuaciones (6.65)

I	Primer potencial de ionización
K_j	Constante de equilibrio para la reacción química j
K_i	Constante de equilibrio vapor/líquido para la especie $i \equiv y_i / x_i$
k	Constante de Boltzmann
$\mathcal{L}$	Fracción molar líquida del sistema
l	Longitud
l_{ij}	Parámetro de interacción de una ecuación del estado, ecuación (14.101)
$\mathbf{M}$	Número de Mach
M	Masa molar (peso molecular)
M	Valor moral o específico, de una propiedad termodinámica extensiva
$\bar{M}_i$	Propiedad parcial de la especie i en solución
M^E	Propiedad de exceso $\equiv M - M^{id}$
M^R	Propiedad residual $\equiv M - M^{ig}$
ΔM	Cambio en una propiedad por mezclado
ΔM°	Cambio en una propiedad estándar de reacción
ΔM_f°	Cambio en una propiedad estándar de formación
m	Masa
$\dot{m}$	Rapidez de flujo de masa
N	Número de especies químicas, regla de las fases
N_A	Número de Avogadro
n	Número de moles
$\dot{n}$	Rapidez de flujo de moles
$\tilde{n}$	Moles de solvente por mol de soluto
n_i	Número de moles de la especie i
P	Presión absoluta
P°	Presión en el estado estándar
P_c	Presión crítica
P_r	Presión reducida
P_r^0, P_r^1	Funciones, correlación generalizada vapor-presión
P_0	Presión de referencia
p_i	Presión parcial de la especie i
P_i^{sat}	Presión de vapor de saturación de la especie i
Q	Calor
$\dot{Q}$	Rapidez de transferencia de calor
q	Rapidez de flujo volumétrico
q	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas
q	Carga eléctrica
$\bar{q}_i$	Parámetro parcial en las ecuaciones de estado cúbicas
R	Constante universal de los gases (tabla A.2)

r	Relación de compresión
r	Separación intermolecular
r	Número de reacciones químicas independientes, regla de fases
S	Entropía molar o específica
$\bar{S}_i$	Entropía parcial de la especie i en solución
S^E	Entropía de exceso $\equiv S - S^{id}$
S^R	Entropía residual $\equiv S - S^{ig}$
$(S^R)^0$, $(S^R)^1$	Funciones en la correlación de entropía residual generalizada
S_G	Generación de entropía por cantidad unitaria de fluido
$\dot{S}_G$	Rapidez de generación de entropía
ΔS	Cambio de entropía por mezclado
ΔS°	Cambio de entropía estándar de la reacción
ΔS_f°	Cambio de entropía estándar de la formación
T	Temperatura absoluta en kelvin o rankine
T_c	Temperatura crítica
T_n	Temperatura normal de ebullición
T_r	Temperatura reducida
T_0	Temperatura de referencia
T_σ	Temperatura absoluta de los alrededores
T_i^{sat}	Temperatura de saturación de la especie i
t	Temperatura, °C o (°F)
t	Tiempo
U	Energía interna molar o específica
$\mathcal{U}$	Función del par potencial intermolecular
u	Velocidad
V	Volumen molar o específico
$\mathcal{V}$	Fracción molar del sistema que es vapor
$\bar{V}_i$	Volumen parcial de la especie i en solución
V_c	Volumen crítico
V_r	Volumen reducido
V^E	Volumen de exceso $\equiv V - V^{id}$
V^R	Volumen residual $\equiv V - V^{ig}$
ΔV	Cambio de volumen por mezclado; también, cambio de volumen de la transición de fase
W	Trabajo
$\dot{W}$	Rapidez de trabajo (potencia)
W_{ideal}	Trabajo ideal
$\dot{W}_{ideal}$	Rapidez de trabajo ideal
$W_{perdido}$	Trabajo perdido
$\dot{W}_{perdido}$	Rapidez de trabajo perdido

W_s	Trabajo de flecha para procesos de flujo
$\dot{W}_s$	Potencia de flecha para procesos de flujo
x_i	Fracción molar de la especie i en general o en una fase líquida
x^v	Calidad
y_i	Fracción molar de la especie i en la fase vapor
Z	Factor de compresibilidad $\equiv PV/RT$
Z_c	Factor de compresibilidad crítica $\equiv P_cV_c/RT_c$
Z^0, Z^1	Funciones en la correlación generalizada de factores de compresibilidad
$\mathcal{Z}$	Funcion de partición
z	Factor de compresibilidad de fase adsorbida definida por la ecuación (14.108)
z	Elevación por encima de un nivel de referencia
z_i	Fracción molar global o fracción molar en una fase sólida

Superíndices

E	Denota una propiedad termodinámica de exceso
av	Denota una transición de fase de la fase adsorbida a vapor
R	Denota una propiedad termodinámica residual
s	Denota fase sólida
sl	Denota transición de fase de sólido a líquido
t	Denota un valor total de una propiedad termodinámica extensiva
v	Denota fase de vapor
∞	Denota un valor a dilución infinita

Letras Griegas

α	Función en las ecuaciones del estado cúbicas (tabla 3.1, p.98)
α	Polarizabilidad
α, β	Como superíndices, identifican fases
$\alpha\beta$	Como superíndices, denota una transición de fase de la fase α a la fase β
β	Expansividad del volumen
β	Parámetro en las ecuaciones de estado cúbicas
Γ_l	Constante de integración
γ	Relación de las capacidades caloríficas C_P/C_V
γ_l	Coeficiente de actividad de la especie i en solución
δ	Exponente politrópico
ϵ	Constante en las ecuaciones de estado cúbicas

ϵ	Profundidad del pozo en la función de potencial intermolecular
ϵ_0	Permitividad eléctrica en el vacío
ε	Coordenada de reacción
η	Eficiencia
κ	Comprensibilidad isotérmica
Π	Presión de dispersión en fase absorvida
Π	Presión osmótica
π	Número de fases, regla de las fases
μ	Coeficiente de Joule/Thompson
μ	Momento dipolar
μ_i	Potencial químico de la especie i
ν_i	Número estequiométrico de la especia i
ρ	Densidad molar o específica $\equiv 1/V$
ρ_c	Densidad crítica
ρ_r	Densidad reducida
σ	Constante en las ecuaciones de estado cúbicas
σ	Diámetro de colisión molecular
τ	Relación de temperatura $\equiv T/T_0$ [En la ecuación (6.77), $\tau \equiv 1 - T_r$]
Φ_i	Relación de coeficientes de fugacidad, definida por la ecuación (14.2)
ϕ_i	Coeficiente de fugacidad de la especie pura i
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidad de la especie i en solución
ϕ^0, ϕ^1	Funciones en la correlación generalizada de coeficientes de fugacidad
Ψ, Ω	constantes en las ecuaciones de estado cúbicas
ω	Factor acéntrico

Notas

cv	Como subíndice, denota un volumen de control
fs	Como subíndice, denota corriente de flujo
$^\circ$	Como superíndice, denota el estado estándar
$-$	La sobrebarra denota una propiedad parcial
$\cdot$	El sobrepunto denota una rapidez
$\hat{}$	El circunflejo denota una propiedad en solucion
Δ	Operador de diferencia

Prefacio

La termodinámica, uno de los temas centrales de la ciencia, está basada en leyes de aplicación universal. La justificación para presentar el tema desde el punto de vista de la Ingeniería Química es que tenemos la convicción de que es más efectivo pensar en el contexto de la disciplina que interesa y compromete al estudiante.

Aunque es de naturaleza introductoria, el material de este texto no se considera tan simple. En realidad, no hay manera de hacerlo sencillo, ya que un estudiante que se inicia en el tema encontrará que tiene por delante una tarea demandante de descubrimiento. Se presentan conceptos, términos y símbolos nuevos con una frecuencia y rapidez desconcertantes, y en este punto resulta que la memoria tiene un papel significativo. Un reto aún más difícil es la necesidad de desarrollar la capacidad de razonamiento y aplicar los principios de la termodinámica en la solución de problemas prácticos. Por ello, mientras se mantiene el rigor característico del análisis termodinámico integral, hemos hecho esfuerzos para evitar la complejidad matemática innecesaria. Además, alentamos la comprensión al escribir frases simples y directas en voz activa y tiempo presente. Existen los elementos para ofrecer la motivación requerida, pero nuestro objetivo, como ha sido en todas las ediciones anteriores, también es proporcionar un método que pueda ser comprendido por cualquier estudiante dispuesto a ejercitarse con el esmero adecuado.

Los primeros dos capítulos del libro presentan las definiciones básicas y un desarrollo de la primera ley. Los capítulos 3 y 4 tratan el comportamiento a través de la presión/volumen/temperatura de los fluidos y ciertos efectos térmicos, lo cual permite la aplicación inicial de la primera ley a problemas reales. La segunda ley y algunas de sus aplicaciones se consideran en el capítulo 5. Un tratamiento de las propiedades termodinámicas de los fluidos puros en el capítulo 6 permite la aplicación general de la primera y la segunda leyes, y proporciona un amplio tratamiento de los procesos con flujo en el capítulo 7. Los capítulos 8 y 9 abordan los procesos de producción de energía y de refrigeración. En el resto del libro, se hace referencia a mezclas fluidas y se tratan temas que corresponden exclusivamente a la termodinámica de la ingeniería química. Los capítulos 11 y 12 proporcionan una exposición detallada de la teoría y aplicación de la termodinámica de soluciones. El equilibrio de las reacciones químicas se cubre con detalle en el capítulo 13. El capítulo 14 se ocupa de temas como el equilibrio de fase, en donde se incluye un tratamiento extenso del equilibrio vapor/líquido, así como del equilibrio osmótico y de adsorción. El capítulo 15 considera el análisis termodinámico de procesos reales, proporcionando una revisión de gran parte de los temas prácticos de interés para la termodinámica.

El material de estos capítulos es adecuado para un curso de un año a nivel licenciatura; no obstante, es útil en otro tipo de cursos siempre y cuando se utilice con discreción y de manera condicionada por el contenido de estos. Los primeros 13 capítulos incluyen material que es necesario en la formación del ingeniero químico. Por lo tanto, cuando se proporcione un curso de termodinámica de Ingeniería Química con duración de sólo un semestre, estos 13 capítulos representan el material suficiente.

Las leyes y los principios de la termodinámica clásica no dependen de algún modelo en particular de la estructura de la materia; están libres de cualquier consideración a nivel molecular. Sin embargo, el comportamiento exhibido por la materia (gases, líquidos y sólidos) depende de su naturaleza en particular, por lo que en el capítulo 16 presentamos una introducción a la termodinámica molecular, a la cual se hace referencia de manera ocasional en capítulos anteriores.

Este libro fue realizado de manera detallada a fin de convertirlo en una referencia útil para los cursos a nivel de posgrado y la práctica profesional. No obstante, debido a consideraciones de extensión, fue necesario hacer una selección prudente del material. De este modo, no incluimos ciertos temas dignos de atención, pero de naturaleza especializada. Éstos incluyen aplicaciones a polímeros, electrolitos y biomateriales.

Estamos en deuda con muchas personas, estudiantes, profesores, revisores, quienes han contribuido de diversas maneras a la calidad de esta séptima edición, tanto en forma directa como indirecta, a través de preguntas y comentarios, elogios y críticas a lo largo de 55 años y seis ediciones de evolución. A todos ellos hacemos extensivo nuestro agradecimiento.

J. M. Smith
H. C. Van Ness
M. M. Abbott

Agradecemos en especial la valiosa contribución de los siguientes asesores técnicos para la presente edición en español:

Alejandro J. Guzmán Gómez, *Universidad Nacional Autónoma de México, FES Zaragoza*
Margarita Hernández Alvarado, *Universidad Tecnológica de México, campus Sur*
Ma. del Carmen Doria Serrano, *Universidad Iberoamericana, Ciudad de México*
Luis Neri Vitela, *ITESM, campus Estado de México*
Rodolfo Gámez Aguilar, *Instituto Tecnológico de Los Mochis*
Hidelberto Hernández Frías, *Instituto Tecnológico de Los Mochis*
Fortunato Ramos Valenzuela, *Instituto Tecnológico de Los Mochis*
Pedro Rochín Angulo, *Instituto Tecnológico de Culiacán*
Guillermo Aguirre, *Instituto Tecnológico de Mazatlán*

Capítulo 1

Introducción

1.1 EL PANORAMA DE LA TERMODINÁMICA

La ciencia de la termodinámica nació en el siglo XIX, cuando surgió la necesidad de describir el funcionamiento de las máquinas de vapor y establecer los límites de lo que éstas podían realizar. Así, como su nombre lo indica, la termodinámica es la potencia desarrollada por el calor, con aplicaciones obvias a las máquinas térmicas, de las cuales la máquina de vapor representa el primer ejemplo. De cualquier modo, los principios observados, válidos para las máquinas, se han generalizado sin dificultad y ahora se conocen como la primera y la segunda leyes de la termodinámica. Estas leyes no tienen demostración en sentido matemático; su validez estriba en la ausencia de experiencias contradictorias. Así, la termodinámica comparte con la mecánica y el electromagnetismo la base sobre la que se sustentan las leyes básicas, que no se deducen de algo más.

Estas leyes conducen, mediante la deducción matemática, a un sistema de ecuaciones que encuentran aplicación en todas las ramas de la ciencia y de la ingeniería. El ingeniero químico hace frente de manera particular a una amplia variedad de problemas; por ejemplo, el cálculo de los requerimientos de calor y de trabajo para los procesos físicos y químicos, así como la determinación de las condiciones de equilibrio para las reacciones químicas y para la transferencia de especies químicas entre las fases.

Las consideraciones termodinámicas no establecen la *rapidez* de los procesos químicos o físicos. La rapidez depende de las fuerzas impulsoras y de la resistencia; las fuerzas impulsoras son variables termodinámicas, pero las resistencias no. Ninguna formulación termodinámica, es decir, de características macroscópicas, revela los mecanismos microscópicos (moleculares) de los procesos físicos o químicos. Por otra parte, el conocimiento del comportamiento microscópico de la materia puede ser útil en el cálculo de las propiedades termodinámicas.[1] Los valores de las propiedades son esenciales para el uso práctico de la termodinámica. El ingeniero químico se ocupa de muchas especies químicas y a menudo no cuenta con datos experimentales, lo cual ha conducido al desarrollo de las "correlaciones generalizadas" que proporcionan estimaciones de la propiedad cuando se carece de información.

La aplicación de la termodinámica a cualquier problema real comienza con la identificación de un agregado particular de materia como punto central de atención. Este agregado de materia se llama *sistema* y su estado termodinámico está definido por algunas propiedades macroscópicas mensurables. Éstas dependen de las *dimensiones* fundamentales de la ciencia, de las cuales la longitud, el tiempo, la masa, la temperatura y la cantidad de sustancia son las de mayor interés.

[1] Se presenta un tratamiento elemental en el capítulo 16.

1.2 DIMENSIONES Y UNIDADES

Las dimensiones *fundamentales* son *primordiales,* ya que son reconocidas por nuestras percepciones sensoriales y no son definibles en términos de algo más simple. Sin embargo, su empleo requiere la definición de escalas arbitrarias de medición, divididas en *unidades* de tamaño específico. Las unidades originales fueron establecidas mediante un acuerdo internacional, y codificadas como el Sistema Internacional de Unidades (abreviado como SI, para el Système International).

El *segundo*, la unidad del tiempo del SI, cuyo símbolo es s, corresponde a la duración de 9 192 631 770 ciclos de radiación asociada a una transición específica del átomo del cesio. El *metro*, cuyo símbolo es m, es la unidad fundamental de longitud que se define como la distancia que la luz viaja en el vacío durante 1/299 792 458 de un segundo. El *kilogramo,* con el símbolo kg, es la masa de un cilindro de platino/iridio que se conserva en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas en Sèvres, Francia. La unidad de la temperatura es el *kelvin,* cuyo símbolo es K, y es igual a 1/273.16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua. En la sección 1.5 se hace un análisis detallado de la temperatura, que es la dimensión característica de la termodinámica. El *mol,* cuyo símbolo es mol, es la cantidad de sustancia representada por tantas entidades elementales (por ejemplo, moléculas) como el número de átomos que hay en 0.012 kg de carbono-12. Esto es equivalente al "gramo mol" usado de manera común por los químicos.

Los múltiplos y fracciones decimales de las unidades del SI se designan mediante prefijos. Los de uso más frecuente se enumeran en la tabla 1.1. De esta manera, el centímetro está determinado como 1 cm = 10^{-2} m, y el kilogramo como 1 kg = 10^3 g.

Tabla 1.1: Prefijos para unidades del SI

Múltiplo	Prefijo	Símbolo	Múltiplo	Prefijo	Símbolo
10^{-15}	femto	f	10^2	hecto	h
10^{-12}	pico	p	10^3	kilo	k
10^{-9}	nano	n	10^6	mega	M
10^{-6}	micro	μ	10^9	giga	G
10^{-3}	mili	m	10^{12}	tera	T
10^{-2}	centi	c	10^{15}	peta	P

Otros sistemas de unidades, como el sistema inglés de ingeniería, utilizan unidades que están relacionadas con las unidades del SI mediante factores fijos de conversión. Así, el pie se define como 0.3048 m, la libra *masa* (lb_m) como 0.45359237 kg y la libra mol (lb mol) como 453.59237 mol.

1.3 MEDIDAS DE CANTIDAD O TAMAÑO

Tres medidas de cantidad o tamaño son de uso común:

- Masa, m
- Número de moles, n
- Volumen total, V^t

Para un sistema específico, estas medidas están en proporción directa una de otra. La masa, una medida *primordial* sin definición, se puede dividir entre la masa molar M, comúnmente llamada peso molecular, para

obtener el número de moles:

$$n = \frac{m}{M} \qquad \text{o} \qquad m = Mn$$

El volumen total, que representa el tamaño de un sistema, es una cantidad definida como el producto de tres longitudes. Se puede dividir entre la masa o el número de moles del sistema para obtener el *volumen molar* o *específico*:

- Volumen específico: $$V \equiv \frac{V^t}{m} \qquad \text{o} \qquad V^t = mV$$
- Volumen molar: $$V \equiv \frac{V^t}{n} \qquad \text{o} \qquad V^t = nV$$

La densidad molar o específica se define como el recíproco del volumen molar o específico: $\rho \equiv V^{-1}$.

Estas cantidades (V y ρ) son independientes del tamaño de un sistema y, además, son un ejemplo de variables termodinámicas *intensivas*. Son funciones de la temperatura, de la presión y de la composición de un sistema, son cantidades adicionales e independientes del tamaño del sistema.

1.4 FUERZA

La unidad del SI que corresponde a la fuerza es el *newton*, su símbolo es N, y se deduce de la segunda ley de Newton, que expresa a la fuerza F como el producto de la masa m y la aceleración a; es decir, $F = ma$. El newton se define como la fuerza que, al aplicarse a una masa de 1 kg, produce una aceleración de 1 m s^{-2}; de esta forma, el newton es una unidad *deducida* que representa 1 kg m s^{-2}.

En el sistema inglés de unidades de ingeniería, la fuerza se trata como una dimensión independiente adicional, junto con la longitud, el tiempo y la masa. La libra *fuerza* (lb_f), se define como la fuerza que acelera 1 libra *masa* a 32.1740 pies por segundo. La ley de Newton debe incluir en este caso una constante de proporcionalidad dimensional para ser consistente con esta definición:

$$F = \frac{1}{g_c} ma$$

De donde,[2]

$$1(\text{lb}_f) = \frac{1}{g_c} \times 1(\text{lb}_m) \times 32.1740(\text{ft})(\text{s})^{-2}$$

y

$$g_c = 32.1740(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}$$

La libra *fuerza* es equivalente a 4.4482216 N.

Puesto que la fuerza y la masa son conceptos distintos, una libra *fuerza* y una libra *masa* son cantidades diferentes, y estas unidades no se cancelan entre sí. Cuando una ecuación contiene ambas unidades, (lb_f) y (lb_m), la constante dimensional g_c también debe aparecer en la ecuación para hacerla dimensionalmente correcta.

[2] Donde se empleen unidades que no sean del SI (por ejemplo, unidades inglesas), se utilizarán paréntesis con las abreviaturas de todas las unidades.

El *peso* se refiere propiamente a la fuerza de gravedad sobre un cuerpo y se expresa de manera correcta en newtons o en libras *fuerza.* Desafortunadamente, los estándares de masa a menudo se denominan "pesos" y al uso de una balanza para comparar masas se le llama "para pesar". Por lo tanto, cuando se emplea la palabra "peso" de una manera ocasional o informal es preciso distinguir dentro del contexto si se trata de una fuerza o de una masa.

Ejemplo 1.1

Un astronauta pesa 730 N en Houston, Texas, donde la aceleración de la gravedad local es de $g = 9.792$ m s^{-2}. ¿Cuáles son la masa y el peso del astronauta en la Luna, donde $g = 1.67$ m s^{-2}?

Solución 1.1

Con $a = g$, la ley de Newton es: $F = mg$. De donde,

$$m = \frac{F}{g} = \frac{730 \text{ N}}{9.792 \text{ m s}^{-2}} = 74.55 \text{ N m}^{-1} \text{ s}^2$$

Como el newton N tiene unidades de kg m s^{-2},

$$m = 74.55 \text{ kg}$$

Esta *masa* del astronauta es independiente de la ubicación, pero el *peso* depende de la aceleración local de la gravedad. De esta forma, el peso del astronauta en la Luna es:

$$F(\text{Luna}) = mg(\text{Luna}) = 74.55 \text{ kg} \times 1.67 \text{ m s}^{-2}$$

o

$$F(\text{Luna}) = 124.5 \text{ kg m s}^{-2} = 124.5 \text{ N}$$

El uso del sistema inglés de unidades de ingeniería requiere de la conversión del peso del astronauta a (lb_f) y de los valores de g a (pie)(s^{-2}). Puesto que 1 N equivale a $0.224809(\text{lb}_f)$ y 1 m a 3.28084(pie):

$$\text{El peso del astronauta en Houston} = 164.1(\text{lb}_f)$$

$$g(\text{Houston}) = 32.13 \qquad \text{y} \qquad g(\text{Luna}) = 5.48(\text{pie})(\text{s})^{-2}$$

Por esto, la ley de Newton da:

$$m = \frac{Fg_c}{g} = \frac{164.1(\text{lb}_f) \times 32.1740(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}}{32.13(\text{ft})(\text{s})^{-2}}$$

o

$$m = 164.3(\text{lb}_m)$$

De esta forma, la masa del astronauta en (lb_m) y su peso en (lb_f) en Houston son casi *numéricamente* iguales, pero en la Luna éste no es el caso:

$$F(\text{Luna}) = \frac{mg(\text{Luna})}{g_c} = \frac{(164.3)(5.48)}{32.1740} = 28.0(\text{lb}_f)$$

1.5 TEMPERATURA

La temperatura se mide por lo regular con termómetros de líquidos en capilares de vidrio, donde el fluido se expande cuando se calienta. De este modo, un tubo uniforme que está parcialmente lleno de mercurio, alcohol o algún otro fluido, indica el grado de "calentamiento" mediante la longitud de la columna del fluido. De cualquier modo, se asignan valores numéricos a los diversos grados de calentamiento por medio de una definición arbitraria.

Para la escala Celsius,[3] el punto de hielo (punto de congelación del agua saturada con aire a la presión atmosférica estándar) es cero, y el punto de vapor (punto de ebullición del agua pura a la presión atmosférica estándar) es 100. Es posible asignar a un termómetro una escala numérica sumergiéndolo en un baño de hielo y haciendo una marca correspondiente al cero en el nivel donde se encuentra el fluido, para después sumergirlo en agua hirviendo y hacer una marca para el valor de 100 en este nuevo nivel del fluido. La distancia entre las dos marcas se divide en 100 espacios equidistantes denominados *grados*. Para extender la escala del termómetro se marcan otros espacios de igual tamaño por debajo del cero y por encima del 100.

Todos los termómetros, sin importar el fluido que contengan, proporcionan la misma lectura en cero y en 100 si se calibran con este método, pero generalmente en otros puntos no corresponden las lecturas porque los fluidos varían en sus características de expansión. De esta manera se requiere una elección arbitraria del fluido, y la escala de temperatura en el sistema SI cuya unidad es el kelvin y su símbolo es K, se apoya en el gas ideal como fluido termométrico. Puesto que la definición de la escala Kelvin depende de las propiedades de los gases, se hará un análisis detallado hasta el capítulo 3. Sin embargo, se observa que la escala absoluta depende del concepto de un límite inferior de la temperatura.

Las temperaturas Kelvin se indican con el símbolo T, en tanto que las temperaturas Celsius se designan con el símbolo t, y se definen en relación a las temperaturas Kelvin mediante:

$$t\ °\mathrm{C} = T\ \mathrm{K} - 273.15$$

La unidad de temperatura Celsius es el grado Celsius, °C, que en magnitud equivale al Kelvin.[4] No obstante, las temperaturas en la escala Celsius son 273.15 grados menores que en la escala Kelvin. De esta forma el límite inferior de la temperatura, conocido como el cero absoluto en la escala Kelvin, se presenta en −273.15 °C.

En la práctica, la *Escala Internacional de Temperatura de 1990* (ITS-90) se utiliza para la calibración de instrumentos científicos e industriales.[5] La escala ITS-90 se define de modo que sus valores difieren de las temperaturas del gas ideal, pero que están en los límites de exactitud con los que actualmente se hacen las mediciones. Se basa en valores asignados de la temperatura para un número de estados de equilibrio de fase reproducibles de sustancias puras (*puntos fijos*) y en los *instrumentos estándar* calibrados a estas temperaturas. La interpolación entre las temperaturas de punto fijo se proporciona mediante fórmulas que establecen la relación entre las lecturas de los instrumentos estándar y los valores de la ITS-90. El termómetro de resistencia de platino es un ejemplo de un instrumento estándar, que se utiliza para temperaturas que van desde −259.35 °C (punto triple del hidrógeno) hasta 961.78 °C (el punto de congelación de la plata).

Además de las escalas Kelvin y Celsius existen otras dos que aún son utilizadas por los ingenieros de Estados Unidos: las escalas Rankine y Fahrenheit.[6] La escala Rankine es una escala absoluta que se relaciona

[3] Anders Celsius, astrónomo sueco (1701-1744).

[4] Adviértase que la palabra *grado* no se emplea en las temperaturas dadas en kelvins, y que la palabra *kelvin* entendida como una unidad no se escribe con mayúsculas.

[5] El texto en lengua inglesa de la definición de ITS-90 está dado por H. Preston-Thomas, *Metrologia*, vol. 27, pp. 3-10, 1990.

[6] Gabriel Daniel Fahrenheit, físico alemán (1686-1736).

directamente con la escala Kelvin mediante:

$$T(\mathrm{R}) = 1.8\, T\,\mathrm{K}$$

La escala Fahrenheit se relaciona con la de Rankine por una ecuación semejante a la relación entre las escalas Celsius y Kelvin:

$$t(°\mathrm{F}) = T(\mathrm{R}) - 459.67$$

De este modo, el límite inferior de la temperatura en la escala Fahrenheit es $-459.67(°\mathrm{F})$. La relación entre las escalas Celsius y Fahrenheit está dada por:

$$t(°\mathrm{F}) = 1.8\, t\,°\mathrm{C} + 32$$

Por consiguiente, el punto de congelación del agua es 32(°F) y el punto de ebullición normal del agua es 212(°F).

El grado Celsius y el kelvin representan el mismo *intervalo* de temperatura, al igual que el grado Fahrenheit y el Rankine. Las relaciones entre las cuatro escalas de temperatura se ilustran en la figura 1.1. En termodinámica, se da a entender una temperatura absoluta mediante una referencia informal de la temperatura.

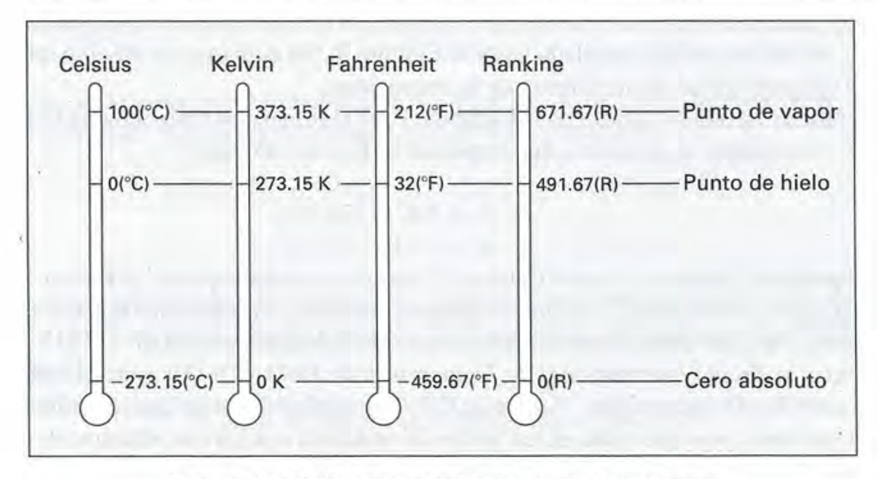


Figura 1.1: Relaciones entre las escalas de temperatura.

1.6 PRESIÓN

La presión P ejercida por un fluido sobre una superficie se define como la fuerza normal ejercida por el fluido por unidad de área de la superficie. Si la fuerza se mide en N y el área en m^2, la unidad es el newton por metro cuadrado o N m^{-2}, llamado pascal y representado con el símbolo Pa, y es la unidad básica de la presión para el SI. En el sistema inglés de ingeniería una unidad común es la libra *fuerza* por pulgada cuadrada (psi, por sus siglas en inglés).

El estándar primario para mediciones de presión es la balanza de peso muerto, en la cual una fuerza conocida se equilibra con una presión del fluido que actúa sobre un área conocida, donde $P \equiv F/A$. En la figura 1.2 se muestra un diseño sencillo. El pistón se ajusta cuidadosamente al cilindro dejando una separación

muy pequeña. Se ponen pesas en la bandeja hasta que la presión del aceite, que tiende a hacer que el pistón se eleve, se equilibre precisamente por la fuerza de gravedad en el pistón y todo lo que éste soporta. Con esta fuerza dada por la ley de Newton la presión del aceite es:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A}$$

donde m es la masa del pistón, de la bandeja y de las pesas; g es la aceleración local de la gravedad, y A es el área de sección transversal del pistón. Los instrumentos de medida de uso común, como el manómetro de Bourdon, se calibran por comparación con las balanzas de peso muerto.

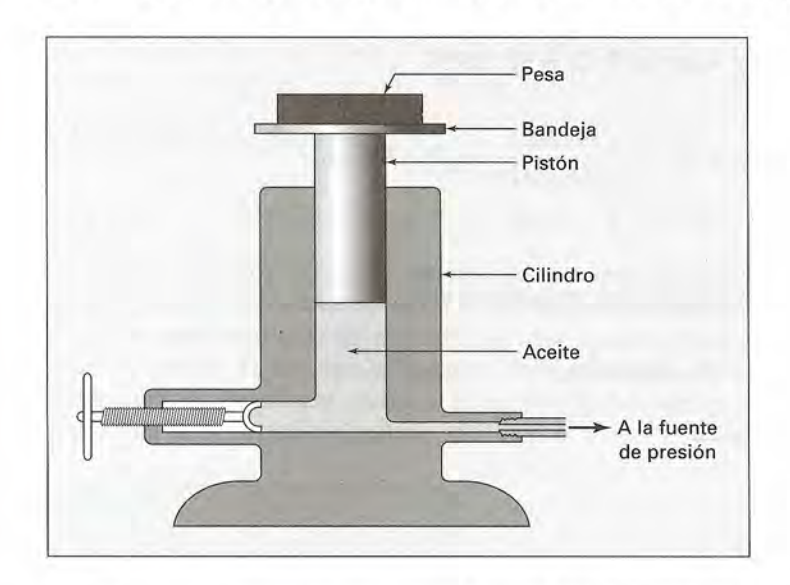


Figura 1.2: Balanza de peso muerto.

Puesto que una columna vertical de un fluido determinado que está bajo la influencia de la gravedad, ejerce una presión en su base que va en proporción directa con su altura, la presión también se expresa como la altura equivalente de una columna de fluido. Éste es el fundamento para el uso de manómetros en mediciones de presión. La conversión de la altura a fuerza por unidad de área surge a partir de la ley de Newton aplicada a la fuerza de la gravedad que actúa sobre la masa del fluido en la columna. La masa está dada por: $m = Ah\rho$, donde A es el área de sección transversal de la columna, h es su altura y ρ es la densidad del fluido. Por lo tanto,

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{Ah\rho g}{A} = h\rho g$$

La presión que corresponde a una altura del fluido se determina por la densidad del mismo (que depende de su identidad y temperatura) y de la aceleración local de la gravedad. Así, el (torr) es la presión equivalente de 1 milímetro de mercurio a 0 °C en un campo gravitacional estándar, y es igual a 133.322 Pa.

Otra unidad de presión es la atmósfera estándar (atm), que es la presión promedio ejercida por la atmósfera de la Tierra a nivel del mar, y se define como 101 325 Pa, 101.325 kPa, o bien, 0.101325 MPa. El bar, una unidad del SI, se define como 10^5 Pa y es igual a 0.986923 (atm).

La mayoría de los manómetros de presión dan lecturas que representan la diferencia entre la presión de interés y la presión atmosférica de los alrededores. Estas lecturas se conocen como presiones *manométricas* y se pueden convertir a presiones *absolutas* al sumarles la presión barométrica. En los cálculos termodinámicos se deben utilizar presiones absolutas.

Ejemplo 1.2

Se utiliza una balanza de peso muerto con un pistón de 1 cm de diámetro para medir presiones con mucha precisión. En un caso particular, una masa de 6.14 kg (incluyendo el pistón y la bandeja) alcanza el equilibrio. Si la aceleración local de la gravedad es 9.82 m s^{-2}, ¿cuál es la presión *manométrica* medida? Si la presión barométrica es 748(torr), ¿cuál es la presión *absoluta*?

Solución 1.2

La fuerza ejercida por la gravedad sobre el pistón, la bandeja y las pesas es:

$$F = mg = (6.14)(9.82) = 60.295 \text{ N}$$

$$\text{Presión manométrica} = \frac{F}{A} = \frac{60.295}{(1/4)(\pi)(1)^2} = 76.77 \text{ N cm}^{-2}$$

Por lo tanto la presión absoluta es:

$$P = 76.77 + (748)(0.013332) = 86.74 \text{ N cm}^{-2}$$

o
$$P = 867.4 \text{ kPa}$$

Ejemplo 1.3

A 27 °C la lectura en un manómetro lleno de mercurio es de 60.5 cm. La aceleración local de la gravedad es 9.784 m s^{-2}. ¿A qué presión le corresponde esta altura del mercurio?

Solución 1.3

Recuerde la ecuación del texto anterior, $P = h\rho g$. A 27 °C la densidad del mercurio es 13.53 g cm^{-3}. Por esto,

$$P = 60.5 \text{ cm} \times 13.53 \text{ g cm}^{-3} \times 9.784 \text{ m s}^{-2} = 8\,009 \text{ g m s}^{-2} \text{ cm}^{-2}$$

o
$$P = 8.009 \text{ kg m s}^{-2} \text{ cm}^{-2} = 8.009 \text{ N cm}^{-2} = 80.09 \text{ kPa} = 0.8009 \text{ bar}$$

1.7 TRABAJO

Se realiza trabajo W siempre que una fuerza actúe a través de una distancia. Por definición, la cantidad de trabajo está dada por la ecuación:

$$dW = F\, dl \tag{1.1}$$

donde F es la componente de la fuerza que actúa a lo largo de la línea de desplazamiento dl. Cuando se integra, esta ecuación proporciona el trabajo para un proceso finito. Por convención, el trabajo se considera como positivo cuando el desplazamiento está en la misma dirección que la fuerza aplicada, y negativo cuando se encuentra en direcciones opuestas.

Con frecuencia, en termodinámica el trabajo se acompaña de un cambio en el volumen de un líquido. Un ejemplo común es la compresión o expansión de un fluido en un cilindro, resultado del movimiento de un pistón. La fuerza ejercida por el pistón sobre el fluido es igual al producto del área del pistón y la presión del fluido. El desplazamiento del pistón es igual al cambio de volumen total del fluido dividido entre el área del pistón. Por lo tanto, la ecuación (1.1) se convierte en:

$$dW = -PA\,d\frac{V^t}{A}$$

o, debido a que A es constante,

$$dW = -P\,dV^t \tag{1.2}$$

Integrando,

$$W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} P\,dV^t \tag{1.3}$$

Los signos "negativos" en estas ecuaciones se hacen necesarios por la convención de signos adoptada para el trabajo. Cuando el pistón se mueve en el cilindro para comprimir el fluido, la fuerza aplicada y su desplazamiento se encuentran en la misma dirección; por lo tanto, el trabajo es positivo. Se requiere el signo menos porque el cambio de volumen es negativo. Para un proceso de expansión, la fuerza aplicada y su desplazamiento están en direcciones opuestas. El cambio de volumen en este caso es positivo, y se requiere el signo menos para hacer negativo el trabajo.

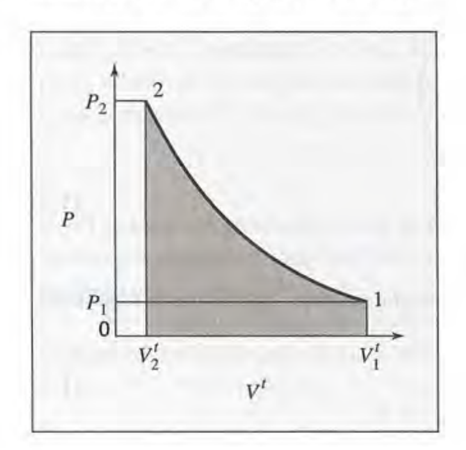


Figura 1.3: Diagrama que muestra la trayectoria de P en función de V^t.

La ecuación (1.3) expresa el trabajo hecho por un proceso de compresión o expansión finitas.[7] La figura 1.3 muestra una *trayectoria* para la compresión de un gas del punto 1 con volumen inicial V_1^t a presión P_1 al punto 2 con volumen V_2^t a presión P_2. Esta trayectoria relaciona la presión en cualquier punto del proceso con el volumen. El trabajo requerido está dado por la ecuación (1.3) y es proporcional al área bajo la curva de la figura 1.3. La unidad del trabajo del SI es el newton-metro o joule, cuyo símbolo es J. En el sistema inglés de ingeniería la unidad pie-libra *fuerza* (pie lb_f) se emplea con mucha frecuencia.

[7] Sin embargo, como se explica en la sección 2.8, sólo se aplica en circunstancias especiales.

1.8 ENERGÍA

El principio general de conservación de energía se estableció alrededor de 1850. El germen de este principio, tal como se aplica a la mecánica, está implícito en los trabajos de Galileo (1564-1642) y de Isaac Newton (1642-1726). De hecho, es una consecuencia directa de la segunda ley de Newton sobre el movimiento, una vez que el trabajo es definido como producto de la fuerza y el desplazamiento.

Energía cinética

Cuando un cuerpo de masa m, en el que actúa una fuerza F, se desplaza una distancia dl, durante un intervalo diferencial de tiempo dt, el trabajo que se realiza está dado por la ecuación (1.1). De manera conjunta con la segunda ley de Newton, esta ecuación se convierte en:

$$dW = ma\ dl$$

Por definición, la aceleración es $a \equiv du/dt$, donde u es la velocidad del cuerpo. De este modo,

$$dW = m\frac{du}{dt}dl = m\frac{dl}{dt}du$$

Puesto que la definición de la velocidad es $u \equiv dl/dt$, la expresión para el trabajo es:

$$dW = mu\ du$$

Esta ecuación ahora se puede integrar para un cambio finito en la velocidad de u_1 a u_2:

$$W = m\int_{u_1}^{u_2} u\,du = m\left(\frac{u_2^2}{2} - \frac{u_1^2}{2}\right)$$

o

$$W = \frac{mu_2^2}{2} - \frac{mu_1^2}{2} = \Delta\left(\frac{mu^2}{2}\right) \tag{1.4}$$

Cada una de las cantidades $\frac{1}{2}mu^2$ en la ecuación (1.4) es una *energía cinética*, un término introducido por lord Kelvin[8] en 1856. En estos términos, por definición,

$$E_K \equiv \frac{1}{2}mu^2 \tag{1.5}$$

La ecuación (1.4) muestra que el trabajo hecho *sobre* un cuerpo que se acelera a partir de una velocidad inicial u_1 hasta una velocidad final u_2 es igual al cambio de la energía cinética del cuerpo. A la inversa, si el cuerpo en movimiento se desacelera por la acción de una fuerza que se opone, el trabajo hecho *por* el cuerpo es igual a su cambio en energía cinética. En el sistema de unidades SI con la masa en kg y la velocidad en m s^{-1}, la energía cinética E_K tiene unidades de kg m^2 s^{-2}. Puesto que el newton es la unidad compuesta kg m s^{-2}, E_K se mide en newton-metros o joules. De acuerdo con la ecuación (1.4), ésta es la unidad del trabajo.

[8] Lord Kelvin o William Thomson (1824-1907) fue un físico inglés que, junto con el físico alemán Rudolf Clausius (1822-1888), estableció los fundamentos para la ciencia moderna de la termodinámica.

En el sistema inglés de ingeniería, la energía cinética se expresa como $\frac{1}{2}mu^2/g_c$, donde g_c tiene el valor 32.1740 y las unidades $(\text{lb}_\text{m})(\text{pie})(\text{lb}_\text{f})^{-1}(\text{s})^{-2}$. De este modo, la unidad de la energía cinética en este sistema es:

$$E_K = \frac{mu^2}{2g_c} = \frac{(\text{lb}_\text{m})(\text{ft})^2(\text{s})^{-2}}{(\text{lb}_\text{m})(\text{ft})(\text{lb}_\text{f})^{-1}(\text{s})^{-2}} = (\text{ft lb}_\text{f})$$

Aquí, la consistencia dimensional requiere la inclusión de g_c.

Energía potencial

Si un cuerpo de masa m se mueve desde una altura inicial z_1 a una altura final z_2, se debe ejercer una fuerza ascendente al menos igual al peso del cuerpo, y esta fuerza debe moverse a lo largo de la distancia $z_2 - z_1$. Puesto que el peso del cuerpo es la fuerza de la gravedad sobre el mismo, la fuerza mínima requerida está dada por la ley de Newton:

$$F = ma = mg$$

donde g es la aceleración local de la gravedad. El trabajo mínimo requerido para elevar al cuerpo es el producto de esta fuerza por el cambio en la elevación:

$$W = F(z_2 - z_1) = mg(z_2 - z_1)$$

o

$$W = mz_2g - mz_1g = \Delta(mzg) \tag{1.6}$$

En la ecuación (1.6) vemos que el trabajo hecho *sobre* el cuerpo, al levantarlo, es igual al cambio en la cantidad mzg. De manera inversa, si el cuerpo desciende con una fuerza en sentido contrario, pero igual a su peso, el trabajo hecho *por* el cuerpo es igual al cambio en la cantidad mzg. Cada una de las cantidades mzg en la ecuación (1.6) es una *energía potencial*.[9] De esta forma, por definición,

$$E_P \equiv mzg \tag{1.7}$$

En el sistema de unidades SI con la masa en kg, la elevación en m, y la aceleración de la gravedad en m s^{-2}, la energía potencial tiene unidades de kg m s^{-2}. Éste es el newton-metro o joule, la unidad del trabajo, de acuerdo con la ecuación (1.6).

En el sistema inglés de ingeniería, la energía potencial se expresa como mzg/g_c. Así, la unidad de la energía potencial en este sistema es:

$$E_P = \frac{mzg}{g_c} = \frac{(\text{lb}_\text{m})(\text{ft})(\text{ft})(\text{s})^{-2}}{(\text{lb}_\text{m})(\text{ft})(\text{lb}_\text{f})^{-1}(\text{s})^{-2}} = (\text{ft lb}_\text{f})$$

De nueva cuenta, debe incluirse g_c para asegurar la consistencia dimensional.

Conservación de la energía

En cualquier examen de procesos físicos se intenta encontrar o definir cantidades que permanezcan constantes, sin importar los cambios que ocurran. Una de estas cantidades, reconocida al principio del desarrollo de la mecánica, es la masa. La gran utilidad de la ley de conservación de masa sugiere que existen otros

[9] Este término fue propuesto en 1853 por el ingeniero escocés William Rankine (1820-1872).

principios de conservación que podrían tener un valor comparable. Con respecto a la energía observamos que las ecuaciones (1.4) y (1.6) muestran que el trabajo realizado sobre un cuerpo es igual al cambio en una cantidad que describe la condición del cuerpo en relación con sus alrededores. En cada caso, el trabajo efectuado puede recuperarse realizando el proceso inverso y regresando el cuerpo a su condición inicial. Esta observación conduce naturalmente a la idea de que, si el trabajo se efectúa sobre un cuerpo al acelerarlo o elevarlo, éste se puede recuperar posteriormente; de esta manera, el cuerpo tiene la habilidad o capacidad de realizar trabajo en virtud de su velocidad o elevación. Este concepto ha demostrado ser tan útil en la mecánica del cuerpo rígido, que a la capacidad que tiene un cuerpo para realizar trabajo se le dio el nombre de *energía*, palabra derivada del griego, que significa "en trabajo". Por lo tanto, se dice que el trabajo para acelerar un cuerpo produce un cambio en su *energía cinética*:

$$W = \Delta E_K = \Delta \left(\frac{mu^2}{2} \right)$$

y el trabajo realizado para elevar un cuerpo produce un cambio en su *energía potencial*:

$$W = E_P = \Delta(mzg)$$

Si un cuerpo recibe energía cuando se eleva, conserva o retiene esa energía hasta que realiza el trabajo del cual es capaz. Cuando un cuerpo se eleva y después se le permite caer libremente, gana en energía cinética lo que pierde en energía potencial, de manera que su capacidad para realizar trabajo no cambia. Para un cuerpo que cae libremente esto significa que:

$$\Delta E_K + E_P = 0$$

o

$$\frac{mu_2^2}{2} - \frac{mu_1^2}{2} + mz_2g - mz_1g = 0$$

La validez de esta ecuación fue confirmada por innumerables experimentos. De este modo, el desarrollo del concepto de energía condujo de manera lógica al principio de conservación de energía para todos los *procesos estrictamente mecánicos.* La amplia evidencia experimental que justifica esta generalización fue obtenida sin dificultad.

Son posibles otras formas de energía mecánica, además de la energía cinética y de la potencial gravitacional. La más evidente es la energía potencial de configuración. Cuando se comprime un resorte, el trabajo es hecho por una fuerza externa. Puesto que el resorte puede realizar más tarde cierto trabajo contra una fuerza de resistencia, posee la capacidad para efectuarlo. Ésta es la energía potencial de configuración. Existe energía del mismo tipo tanto en una liga estirada como en una barra de metal deformada en la región elástica.

La generalidad del principio de conservación de la energía en mecánica aumenta si consideramos al trabajo mismo como una forma de energía. Esto es claramente aceptable, ya que los cambios tanto en la energía cinética como en la energía potencial son iguales al trabajo hecho para producirlos [ecuaciones (1.4) y (1.6)]. Sin embargo, el trabajo es energía *en tránsito* y nunca se considera como residente en un cuerpo. Cuando se realiza trabajo y no aparece simultáneamente como trabajo en otra parte, se convierte en otra forma de energía.

Al agregado o conjunto sobre el que se concentra la atención se le nombra *sistema.* A todo lo demás se le llama *alrededores.* Cuando se realiza trabajo, éste es hecho por los alrededores sobre el sistema, o viceversa; en tanto, la energía se transfiere de los alrededores al sistema, o de manera inversa. La forma de energía conocida como trabajo sólo existe durante esta transferencia. En contraste, las energías cinética y potencial

residen en el sistema. Sin embargo, sus valores se miden con respecto a los alrededores; es decir, la energía cinética depende de la velocidad con respecto a los alrededores, y la energía potencial depende de la altura con respecto a un nivel de referencia. Los *cambios* en las energías cinética y potencial, una vez fijados, no dependen de estas condiciones de referencia.

Ejemplo 1.4

Un elevador con una masa de 2 500 kg descansa en un nivel a 10 m sobre la base del pozo de un elevador. Cuando se eleva a 100 m sobre la base del pozo, se rompe el cable que lo sostiene. El elevador cae libremente hacia la base del pozo y golpea contra un fuerte resorte. El resorte está diseñado para poner al elevador en reposo y, por medio de un diseño de retención, mantener al elevador en la posición de máxima compresión del resorte. Si se supone que todo el proceso es sin fricción, y tomando $g = 9.8$ m s^{-2}, calcule:

a) La energía potencial del elevador en su posición inicial con respecto a la base del pozo.

b) El trabajo hecho al subir el elevador.

c) La energía potencial del elevador en su posición más alta con respecto a la base del pozo.

d) La velocidad y la energía cinética del elevador justo antes de que golpee en el resorte.

e) La energía potencial del resorte comprimido.

f) La energía del sistema que se compone del elevador y el resorte: 1) al inicio del proceso, 2) cuando el elevador alcanza su altura máxima, 3) justo antes de que el elevador incida en el resorte, 4) después de que el elevador ha llegado al reposo.

Solución 1.4

Suponga que el subíndice 1 denota las condiciones iniciales; el subíndice 2, las condiciones cuando el elevador está en su posición más alta, y el subíndice 3, las condiciones justo antes de que el elevador llegue al resorte.

a) Por la ecuación (1.7), $E_{P1} = mz_1 g = (2\,500)(10)(9.8) = 245\,000 \text{ J}$

b) Por la ecuación (1.1), $W = \int_{z_1}^{z_2} F\,dl = \int_{z_1}^{z_2} mg\,dl = mg(z_2 - z_1)$

de donde $W = (2\,500)(9.8)(100 - 10) = 2\,205\,000 \text{ J}$

c) Por la ecuación (1.7), $E_{P2} = mz_2 g = (2\,500)(100)(9.8) = 2\,450\,000 \text{ J}$

Observe que $W = E_{P2} - E_{P1}$.

d) Del principio de conservación de energía mecánica se puede escribir que la suma de los cambios de las energías cinética y potencial durante los procesos desde las condiciones 2 a 3 es cero; es decir,

$$\Delta E_{K_{2\to3}} + \Delta E_{P_{2\to3}} = 0 \qquad \text{o} \qquad E_{K_3} - E_{K_2} + E_{P_3} - E_{P_2} = 0$$

Sin embargo, E_{K2} y E_{P3} son cero. Por consiguiente,

$$E_{K3} = E_{P2} = 2\,450\,000 \text{ J}$$

Con $E_{K3} = \frac{1}{2}mu_3^2$, $$u_3^2 = \frac{2E_{K_3}}{m} = \frac{(2)(2\,450\,000)}{2\,500}$$

De donde, $$u_3 = 44.27 \text{ m s}^{-1}$$

e) Puesto que los cambios en la energía potencial del resorte y en la energía cinética del elevador deben ser cero,

$$\Delta E_P(\text{resorte}) + \Delta E_K(\text{elevador}) = 0$$

La energía potencial inicial del resorte y la energía cinética final del elevador son cero; por lo tanto, la energía potencial final del resorte debe ser igual a la energía cinética del elevador justo antes de que incida con el resorte. Así, la energía potencial final del resorte es 2 450 000 J.

f) Si el elevador y el resorte juntos se consideran como el sistema, la energía inicial del sistema es la energía potencial del elevador, o 245 000 J. La energía total del sistema sólo cambia si se transfiere trabajo entre él y los alrededores. Conforme se levanta el elevador se hace trabajo sobre el sistema por acción de los alrededores en una cantidad de 2 205 000 J. De esta forma, la energía del sistema cuando el elevador alcanza su altura máxima es 245 000 + 2 205 000 = 2 450 000 J. Los cambios siguientes ocurren por completo dentro del sistema, sin transferencia de trabajo entre el sistema y los alrededores. Por lo tanto, la energía total del sistema permanece constante en 2 450 000 J. Ésta sólo cambia de energía potencial de posición (elevación) del elevador a energía cinética del elevador, y a energía potencial de la configuración en el resorte.

Este ejemplo ilustra el uso de la ley de conservación de la energía mecánica. Sin embargo, se supone que todo el proceso ocurre sin fricción; los resultados obtenidos son exactos sólo para procesos tan idealizados como éste.

Durante el periodo del desarrollo de la ley de conservación de la energía mecánica, en general no se reconocía al calor como una forma de energía; más bien, se le consideraba como un fluido indestructible llamado *calórico.* Este concepto estaba firmemente establecido, y por muchos años no se hizo conexión entre el calor resultante de la fricción y las formas establecidas de la energía. Por lo tanto, la ley de la conservación de la energía estaba limitada a procesos mecánicos sin fricción. No es necesaria tal limitación; hoy en día, tanto al calor como al trabajo se les considera como energía en tránsito, un concepto que ganó aceptación en

los años posteriores a 1850, en gran parte por los experimentos clásicos de J. P. Joule. Estos experimentos se consideran de manera detallada en el capítulo 2, pero primero examinaremos algunas de las características del calor.

1.9 CALOR

Sabemos por experiencia que un objeto caliente que se pone en contacto con otro objeto frío tiende a enfriarse, al mismo tiempo que este último se calienta. Una visión razonable es que algo se transfiere del objeto caliente al frío, y a ese algo le llamamos calor Q.[10] En estos términos se dice que el calor siempre fluye de una temperatura más alta a una más baja, lo cual nos lleva al concepto de temperatura como la fuerza impulsora para la transferencia de energía como calor. Con más precisión, la rapidez de transferencia de calor de un cuerpo a otro es proporcional a la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos; cuando no existe diferencia de temperatura, no hay transferencia neta de calor. En sentido termodinámico, el calor nunca se considera como algo que está almacenado dentro de un cuerpo. Al igual que el trabajo, solamente existe como energía *en tránsito* desde un cuerpo hacia otro; o, en términos termodinámicos, entre un sistema y sus alrededores. Cuando se agrega energía en forma de calor a un cuerpo, se almacena no como calor sino como energías cinética y potencial de los átomos y de las moléculas que constituyen el sistema.

A pesar de la naturaleza transitoria del calor, con frecuencia se le ve sólo desde el punto de vista de su efecto sobre el cuerpo del cual o al cual se transfiere. De hecho, alrededor de 1930 las definiciones de unidades de calor estaban basadas en los cambios de temperatura de una masa de una unidad de agua. De esta forma, la *caloría* se definió por mucho tiempo como la cantidad de calor que, al transferirse a un gramo de agua, elevaba su temperatura un grado Celsius. Del mismo modo, la *unidad térmica inglesa* (o Btu, *British termal unit*) se definió como la cantidad de calor que, al transferirse a una libra *masa* de agua, elevaba su temperatura en un grado Fahrenheit. Aunque estas definiciones proporcionan una "sensación" de la magnitud de estas unidades de calor, dependen de experimentos realizados con agua y, por lo tanto, están sujetas a cambios en la medida en que las mediciones se vuelven más precisas. En la actualidad se reconoce a la caloría y al (Btu) como unidades de energía, y se definen con respecto al joule, la unidad de energía del SI, que es igual a 1 N m. Éste es el trabajo mecánico realizado por la fuerza de un newton que actúa a través de una distancia de un metro. Todas las demás unidades de energía se definen como múltiplos del joule. El pie-libra *fuerza*, por ejemplo, es equivalente a 1.3558179 J, la caloría es igual a 4.1840 J, mientras que el (Btu) es igual a 1 055.04 J. La unidad SI para la potencia es el watt, cuyo símbolo es W y se define como una relación de energía de un joule por segundo.

La tabla A.1 en el apéndice A proporciona una lista amplia de factores de conversión para la energía, así como para otras unidades.

PROBLEMAS

1.1. ¿Cuál es el valor de g_c y cuáles son las unidades en un sistema donde el segundo, el pie y la libra *masa* están definidos como en la sección 1.2, y el *poundal* es la unidad de fuerza requerida para que a $1(\text{lb}_\text{m})$ se le dé una aceleración de 1 $(\text{pie})(\text{s})^{-2}$?

[10] Un punto de vista igualmente razonable sería considerar que se transfiere "frío" desde el objeto frío hacia el objeto caliente.

1.2. La *corriente eléctrica* es la dimensión eléctrica fundamental en el SI, y su unidad es el *ampere* (A). Determine las unidades de las siguientes cantidades, como combinaciones de las unidades *fundamentales* del SI.

a) Potencia eléctrica; *b*) carga eléctrica; *c*) diferencia de potencial eléctrico;
d) resistencia eléctrica; *e*) capacitancia eléctrica.

1.3. La presión de saturación de un líquido/vapor P^{sat} con frecuencia se representa como una función de la temperatura por medio de una ecuación de la forma siguiente:

$$\log_{10} P^{\,sat}/\text{torr} = a - \frac{b}{t/°\text{C} + c}$$

Aquí, los parámetros a, b y c son constantes específicas de las sustancias. Suponga que se requiere representar P^{sat} mediante la ecuación equivalente:

$$\ln P^{\,sat}/\text{kPa} = A - \frac{B}{T/\text{K} + C}$$

Muestre cómo están relacionados los parámetros en las dos ecuaciones.

1.4. ¿A qué temperatura absoluta las escalas Celsius y Fahrenheit dan el mismo valor numérico? ¿Cuál es ese valor?

1.5. Las presiones superiores a 3 000 bar se miden con una balanza de peso muerto. El diámetro del pistón es de 4 mm. ¿Cuál es la masa aproximada en kg de las pesas requeridas?

1.6. Las presiones superiores a 3 000(atm) se miden con una balanza de peso muerto. El diámetro del pistón es de 0.17 (pulg). ¿Cuál es la masa aproximada (lb_m) de las pesas requeridas?

1.7. La lectura de un manómetro de mercurio a 25 °C (abierto a la atmósfera en uno de sus extremos) es de 56.38 cm. La aceleración local de la gravedad es de 9.832 m s^{-2}. La presión atmosférica es de 101.78 kPa. ¿Cuál es la presión absoluta en kPa que debe medirse? La densidad del mercurio a 25 °C es de 13.534 g cm^{-3}.

1.8. La lectura en un manómetro de mercurio a 70(°F) (abierto a la atmósfera en uno de sus extremos) es de 25.62 (pulg). La aceleración local de la gravedad es de 32.243(pie)$(s)^{-2}$. La presión atmosférica es de 29.86 (pulg de Hg). ¿Cuál es la presión absoluta en (psia) que debe medirse? La densidad del mercurio a 70(°F) es de 13.543 g cm^{-3}.

1.9. Los líquidos que hierven a temperaturas relativamente bajas son almacenados como líquidos bajo sus presiones de vapor, las cuales serían más grandes a temperatura ambiente. Así, el n-butano almacenado como un sistema líquido/vapor está a una presión de 2.581 bar para una temperatura de 300 K. El almacenaje de grandes cantidades (>50 m^3) de esta clase de sustancias en ocasiones se realiza en tanques *esféricos*. Sugiera dos posibles razones del por qué.

1.10. El primer instrumento preciso para medir las propiedades de los gases a alta presión fue creado en Francia por E. H. Amagat, entre 1869 y 1893. Antes de desarrollar la balanza de peso muerto, Amagat trabajó en el pozo de una mina y utilizó un manómetro de mercurio para medir presiones mayores a 400 bar. Determine la altura del manómetro requerido.

1.11. Un instrumento para medir la aceleración de la gravedad en Marte está construido con un resorte de donde se suspende una masa de 0.40 kg. En un lugar de la Tierra donde la aceleración local de la gravedad es 9.81 m s^{-2}, el resorte se extiende 1.08 cm. Cuando el aparato desciende en Marte, la radio informa que el resorte se extiende 0.40 cm. ¿Cuál es la aceleración de la gravedad marciana?

1.12. La variación de la presión de un fluido con la altura está descrita por la ecuación diferencial:

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g$$

Aquí, ρ es la densidad específica y g es la aceleración local de la gravedad. Para un *gas ideal,* $\rho = \mathcal{M}P/RT$, donde $\mathcal{M}$ es la masa molar y R es la constante universal de los gases. Modele la atmósfera como una columna isotérmica de un gas ideal a 10 °C a fin de calcular la presión ambiental en Denver, donde $z = 1$ (milla) con respecto al nivel del mar. Para el aire, tome $\mathcal{M} = 29$ g mol^{-1}; los valores de R se dan en el apéndice A.

1.13. Un grupo de ingenieros ha aterrizado en la Luna y desea determinar la masa de algunas rocas. Tiene una escala de resorte calibrada para leer libras *masa* en una posición donde la aceleración de la gravedad es 32.186(pie)(s^{-2}). Una de las rocas lunares da una lectura de 18.76 en esta escala. ¿Cuál es la masa? ¿Cuál es el peso en la Luna? Tome g(Luna) = 5.32(pie)(s^{-2}).

1.14. Una luz externa de seguridad de 70 watts se utiliza en promedio 10 horas al día. Un foco nuevo cuesta $5.00, y su tiempo de vida es de casi 1 000 horas. Si la electricidad cuesta $0.10 por kW-hora, ¿cuál es el costo anual de "seguridad" por luz?

1.15. Un gas se encuentra confinado en un cilindro de 1.25 (pie) de diámetro por medio de un pistón, sobre el cual descansa una pesa. La masa del pistón y la pesa en conjunto es de 250(lb_m). La aceleración local de la gravedad es de 32.169(pie)$(s)^{-2}$ y la presión atmosférica es de 30.12(pulg de Hg).

a) ¿Cuál es la fuerza en (lb_f) ejercida en el gas por la atmósfera, el pistón y la pesa? Suponga que no existe fricción entre el pistón y el cilindro.
b) ¿Cuál es la presión del gas en (psia)?
c) Si el gas en el cilindro se calienta, se expande y empuja el pistón y la pesa hacia arriba. Si el pistón y la pesa se levantan 1.7(pie), ¿cuál es el trabajo realizado por el gas en (pie lb_f)? ¿Cuál es el cambio en la energía potencial del pistón y la pesa?

1.16. Un gas se encuentra confinado en un cilindro de 0.47 m de diámetro por medio de un pistón, sobre el cual descansa una pesa. La masa del pistón y la pesa en conjunto es de 150 kg. La aceleración local de la gravedad es de 9.813 m s^{-2}, y la presión atmosférica es de 101.57 kPa.

a) ¿Cuál es la fuerza en newtons ejercida sobre el gas por la atmósfera, el pistón y la pesa? Suponga que no hay fricción entre el pistón y el cilindro.
b) ¿Cuál es la presión del gas en kPa?
c) Si el gas en el cilindro se calienta, se expande y empuja el pistón y la pesa hacia arriba. Si el pistón y la pesa se levantan 0.83 m, ¿cuál es el trabajo realizado por el gas en kJ? ¿Cuál es el cambio en la energía potencial del pistón y la pesa?

1.17. Verifique si el joule es la unidad en el sistema internacional para las energías cinética y potencial.

1.18. Un automóvil que tiene una masa de 1 250 kg se encuentra viajando a 40 m s^{-1}. ¿Cuál es la energía cinética en kJ? ¿Cuánto trabajo debe efectuarse para detenerlo?

1.19. Las turbinas de una planta hidroeléctrica son alimentadas por una caída de agua de 50 m de altura. Al suponer una eficiencia de conversión de la energía potencial en eléctrica de 91%, y 8% de pérdida de potencia resultante en la transmisión, ¿cuál es la rapidez de flujo de masa de agua requerida para encender un foco de 200 watts?

1.20. A continuación se encuentra una lista de factores de conversión aproximados, que se emplean para cálculos "rápidos". Ninguno de ellos es exacto, pero en la mayoría hay un margen de error de $\pm$ 10%. Haga uso de la tabla A.1 (apéndice A) para establecer los factores de conversión exactos.

- 1 (atm) $\approx$ 1 bar
- 1 (Btu) $\approx$ 1 kJ
- 1 (hp) $\approx$ 0.75 kW
- 1 (pulgada) $\approx$ 2.5 cm
- 1 (lb_m) $\approx$ 0.5 kg
- 1 (milla) $\approx$ 1.6 km
- 1 (cuarto) $\approx$ 1 litro
- 1 (yarda) $\approx$ 1 m

Agregue sus propios términos a la lista. La idea es mantener los factores de conversión en una forma simple que sea fácil de recordar.

1.21. Considere la siguiente propuesta para un calendario decimal. La unidad fundamental es el año decimal (año), igual al número convencional de segundos (SI) requeridos para que la Tierra complete una órbita alrededor del Sol. Otras unidades son definidas en la tabla siguiente. Desarrolle, hasta donde sea posible, factores para convertir unidades del calendario decimal a unidades del calendario convencional. Analice los puntos a favor y en contra de esta propuesta.

Unidades del calendario decimal	Símbolo	Definición
Segundo	Seg	10^{-6} Año
Minuto	Min	10^{-5} Año
Hora	H	10^{-4} Año
Día	Día	10^{-3} Año
Semana	Sem	10^{-2} Año
Mes	Mes	10^{-1} Año
Año	Año	

1.22. Los costos de la energía varían en gran medida con la fuente de energía: el carbón cuesta $25.00/tonelada, la gasolina tiene un precio creciente de $2.00/galón y la electricidad vale $0.1000/kW-hora. En la práctica es conveniente expresarlos en una base común en $ GJ^{-1}. [Un *gigajoule* equivale aproximadamente a 10^6(Btu).] Para este propósito suponga valores de calentamiento totales (sin corrección), de 29 MJ kg^{-1} para el carbón y de 37 GJ m^{-3} para la gasolina.

a) Clasifique en orden las tres fuentes de energía con respecto a los costos de energía en $ GJ^{-1}.
b) Explique la notable discrepancia que hay en los resultados numéricos del inciso *a*). Discuta las ventajas y desventajas de las tres fuentes de energía.

1.23. Los costos del equipo de una fábrica de especies químicas rara vez varían en proporción al tamaño. En el caso más sencillo, el costo C varía con el tamaño S conforme a la ecuación *alométrica*:

$$C = \alpha S^{\beta}$$

La magnitud del exponente β por lo regular se encuentra entre 0 y 1. Para una amplia variedad de equipos su valor es de aproximadamente 0.6.

a) Para $0 < \beta < 1$ muestre que el costo por *tamaño unitario* disminuye con el incremento de tamaño ("economía de escala").
b) Considere el caso de un tanque de almacenamiento esférico. El tamaño se mide regularmente mediante el volumen interno V_i^t. Demuestre que $\beta = 2/3$. ¿De qué parámetros o propiedades se espera que dependa la cantidad α?

1.24. Un laboratorio elabora un informe con la siguiente información de presión de vapor (P^{sat}) para una especie orgánica particular:

t/°C	P^{sat}/kPa	t/°C	P^{sat}/kPa
−18.5	3.18	32.7	41.9
−9.5	5.48	44.4	66.6
0.2	9.45	52.1	89.5
11.8	16.9	63.3	129.
23.1	28.2	75.5	187.

Haga la correlación de la información ajustando los datos a la ecuación de Antoine:

$$\ln P^{sat}/\text{kPa} = A - \frac{B}{T/\text{K} + C}$$

Es decir, encuentre los valores numéricos de los parámetros A, B y C mediante un procedimiento de regresión apropiado. También compare los valores correlacionados con los experimentales. ¿Cuál es el punto de ebullición normal pronosticado para esta especie química?

1.25. *a*) En el verano de 1970, el precio de la gasolina era de $0.35(gal)$^{-1}$. Entre 1970 y 2000, la tasa promedio de inflación fue de aproximadamente 5% por año. ¿Cuál es el precio esperado para el verano del año 2000? ¿A qué conclusión se puede llegar a partir de estos cálculos?

b) Un doctor en ingeniería inició su carrera en 1970, con un salario de $16 000(año)$^{-1}$, se retiró en el año 2000 con un salario de $80 000(año)$^{-1}$. ¿Qué tanto le convendrá mantenerse con este salario dada una tasa de inflación de 5% anual?

c) Los incrementos en las matrículas de las principales universidades privadas de Estados Unidos presentan una tasa de inflación de aproximadamente 3% anual. Haga uso de esta observación para sugerir estrategias de pago para la futura matrícula de un niño en una universidad privada. Suponga la ausencia de ayuda económica, una tasa de inflación anual de 5% y una matrícula actual de $25 000(año)$^{-1}$.

Recuérdese la fórmula de interés compuesto:

$$\frac{C(t_2)}{C(t_1)} = (1 + i)^{t_2 - t_1}$$

donde C puede simbolizar costos, salarios, etc., t_1 y t_2 representan tiempos, y la i es una tasa (inflación, interés, etc.) expresada como un número decimal.

Capítulo 2

La primera ley y otros conceptos básicos

2.1 EXPERIMENTOS DE JOULE

El concepto moderno de calor se desarrolló después de experimentos decisivos llevados a cabo por James P. Joule[1] (1818-1889), en el sótano de su casa cerca de Manchester, Inglaterra, durante la década de 1840.

Los experimentos de Joule se caracterizaron por ser bastante simples en los aspectos esenciales, pero tomó precauciones minuciosas para asegurar su exactitud. En su más famosa serie de mediciones colocó en un recipiente aislado cantidades conocidas de agua, aceite y mercurio, y después mezcló el fluido con un agitador giratorio. La cantidad de trabajo hecha sobre el fluido con el agitador fue medida con precisión y se anotó cuidadosamente el cambio de temperatura del fluido. Joule encontró que para cada fluido se requiere una cantidad fija de trabajo por unidad de masa, por cada grado de aumento en la temperatura causado por el agitador, y que la temperatura original del fluido se puede restituir por la transferencia de calor a través del simple contacto con un objeto más frío. De esta manera, Joule demostró finalmente que existe una relación cuantitativa entre el trabajo y el calor y que, por lo tanto, el calor es una forma de energía.

2.2 ENERGÍA INTERNA

En experimentos como los realizados por Joule, la energía que se agrega a un fluido en forma de trabajo se transfiere posteriormente desde el fluido como calor. ¿Dónde se encuentra esta energía entre su adición al fluido y la transferencia desde el mismo? Pensando de modo lógico se diría que está contenida en el fluido, pero en otra forma llamada *energía interna.*

La energía interna de una sustancia no incluye la energía que ésta puede poseer como resultado de su posición macroscópica o su movimiento. Más bien, se refiere a la energía de las moléculas internas de la sustancia. Debido a su movimiento incesante, todas las moléculas poseen energía cinética de traslación y, exceptuando a las moléculas monoatómicas, también poseen energía cinética de rotación y vibración interna. La

[1] Estos experimentos y su influencia en el desarrollo de la termodinámica fueron descritos por H. J. Steffens, *James Prescott Joule and the Concept of Energy*, Neale Watson Academic Publications, Inc., Nueva York, 1979.

adición de calor a una sustancia aumenta su actividad molecular provocando un aumento en su energía interna. El trabajo hecho sobre la sustancia puede tener el mismo efecto, como lo demostró Joule.

La energía interna de una sustancia también incluye la energía potencial que resulta de las fuerzas intermoleculares (véase la sección 16.1). En una escala submolecular la energía se asocia con los electrones y los núcleos de los átomos, así como con la energía de enlace que resulta de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos como moléculas. Esta forma de energía se llama *interna* para distinguirla de las energías cinética y potencial, las cuales se asocian con la sustancia debido a su movimiento o posición macroscópica y se consideran formas *externas* de energía.

La energía interna no tiene una definición termodinámica concisa. Es un *concepto básico* en termodinámica. No se puede medir de manera directa ni existen medidores de energía interna. Como resultado, los valores absolutos son desconocidos; sin embargo, esto no es una desventaja en el análisis termodinámico, ya que sólo se requieren *cambios* en la energía interna.

2.3 LA PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

El reconocimiento del calor y la energía interna como formas de energía hace posible generalizar la ley de la conservación de energía mecánica (sección 1.8) que incluye el calor y la energía interna además del trabajo y las energías externa, potencial y cinética. De hecho, la generalización se puede extender a otras formas, tales como las energías superficial, eléctrica y magnética. La abrumadora evidencia de la validez de esta generalización ha permitido elevar su categoría al nivel de una ley de la naturaleza, conocida como la primera ley de la termodinámica. Un enunciado formal es:

Aunque la energía adopta muchas formas, la cantidad total de energía es constante, y cuando la energía desaparece de una forma, aparecerá simultáneamente en otras formas.

Al aplicar la primera ley a un proceso dado, la esfera de influencia del proceso se divide en dos partes: el *sistema* y sus *alrededores.* La región en la que ocurre el proceso está separada y se conoce como sistema; todo aquello con lo que el sistema interactúa son los alrededores. Un sistema puede ser de cualquier tamaño, y sus fronteras pueden ser reales o imaginarias, rígidas o flexibles. Con frecuencia, un sistema se compone de una sola sustancia; en otros casos puede ser complejo. En cualquier situación, las ecuaciones termodinámicas se escriben con referencia a un sistema bien definido. Enfocamos nuestra atención al proceso de interés particular, así como al equipo y material directamente involucrados en el proceso. De cualquier modo, la primera ley se aplica al sistema y a sus alrededores, y no sólo al sistema. Para cualquier proceso, la primera ley requiere:

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) + \Delta\ (\text{Energía de los alrededores}) = 0 \tag{2.1}$$

donde el operador diferencia "Δ" indica cambios finitos en las cantidades encerradas entre paréntesis. El sistema puede cambiar en su energía interna, en su energía potencial o cinética, así como en las energías potencial o cinética de sus partes finitas.

En el contexto de la termodinámica, el calor y el trabajo representan energía *en tránsito a través de las fronteras* que separan al sistema de sus alrededores, que nunca se encuentra *almacenada* o *contenida* en el sistema. Por otra parte, la energía potencial, cinética e interna reside y se almacena en la materia. En la práctica, la ecuación (2.1) adopta formas especiales que son adecuadas para aplicaciones prácticas específicas. El desarrollo de estas formas y sus posteriores aplicaciones son el tema del resto de este capítulo.

2.4 BALANCE DE ENERGÍA PARA SISTEMAS CERRADOS

Si la frontera de un sistema impide la transferencia de materia entre éste y sus alrededores, se dice que es un sistema *cerrado*, y su masa es necesariamente constante. El desarrollo de los conceptos básicos en termodinámica se facilita con un examen cuidadoso de los sistemas cerrados, y por esta razón serán tratados con todo detalle en las secciones siguientes de este capítulo. En la práctica industrial son más importantes los procesos en los que la materia cruza las fronteras del sistema como corrientes que entran y salen del equipo de proceso. A estos sistemas se les llama *abiertos*, y se abordarán en este capítulo una vez presentado el material necesario.

Dado que en un sistema cerrado no entran ni salen corrientes, no se *transporta* energía asociada con la materia a través de la frontera que divide el sistema de sus alrededores. En ese caso todo intercambio de energía entre un sistema cerrado y sus alrededores aparecerá como calor y trabajo, y el cambio de energía total de los alrededores equivaldrá a la energía neta transferida hacia o desde ellos como calor o trabajo. Por lo tanto el segundo término de la ecuación (2.1) se puede sustituir por

$$\Delta(\text{Energía de los alrededores}) = \pm Q \pm W$$

El calor Q y el trabajo W siempre se refieren al sistema, y la elección de los signos empleados con estas cantidades depende de la dirección de transferencia de energía con respecto al sistema, las cuales se consideran positivas. La convención moderna de los signos hace que los valores numéricos de ambas cantidades sean positivos para la transferencia al *interior* del sistema desde los alrededores. Las cantidades correspondientes tomadas con referencia a los alrededores, $Q_{\text{alrededores}}$ y $W_{\text{alrededores}}$, tienen el signo opuesto, por ejemplo, $Q_{\text{alrededores}} = -Q$ y $W_{\text{alrededores}} = -W$. Con esto entendemos:

$$\Delta(\text{Energía de los alrededores}) = Q_{\text{alrededores}} + W_{\text{alrededores}} = -Q - W \tag{2.2}$$

La ecuación (2.1) ahora será:[2]

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = Q + W \tag{2.3}$$

Esta ecuación significa que el cambio en la energía total de un sistema cerrado es igual a la energía neta transferida como calor y trabajo hacia el sistema.

Los sistemas cerrados a menudo se someten a procesos durante los cuales cambia únicamente la energía *interna* del sistema. Para tales procesos, la ecuación (2.2) se reduce a:

$$\boxed{\Delta U^t = Q + W} \tag{2.3}$$

donde U^t es la energía interna total del sistema. La ecuación (2.3) se aplica a los procesos que involucran cambios *finitos* en la energía interna del sistema. Para cambios *diferenciales*:

$$\boxed{dU^t = dQ + dW} \tag{2.4}$$

[2] La convención del signo utilizado aquí es recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada. De cualquier modo, la elección original del signo para el trabajo y el que se usa en las primeras cuatro ediciones de este texto es la opuesta, y el lado derecho de la ecuación (2.2) se escribía entonces como $Q - W$.

En las ecuaciones (2.3) y (2.4) los símbolos Q, W y U^t están relacionados con el sistema entero, que puede ser de cualquier tamaño y debe estar definido con claridad. Todos los términos requieren expresiones en las mismas unidades de energía. En el sistema SI la unidad es el joule. Otras unidades en uso son la caloría, el (pie lb_f) y la (Btu).

El volumen total V^t y la energía interna total U^t dependen de la cantidad de material en un sistema, y se denominan propiedades *extensivas*. En contraste, la temperatura y la presión, las principales coordenadas termodinámicas para fluidos homogéneos puros, son independientes de la cantidad de materia, y se conocen como propiedades *intensivas*. Para un sistema homogéneo, un medio alternativo para expresar las propiedades extensivas, como V^t y U^t, es:

$$V^t = mV \quad \text{o} \quad V^t = nV \qquad \text{y} \qquad U^t = mU \quad \text{o} \quad U^t = nU$$

donde los símbolos simples V y U representan el volumen y la energía interna de una cantidad unitaria de materia, ya sea una unidad de masa o un mol. Éstas se denominan respectivamente propiedades *específicas* o *molares* y son *intensivas*, independientes de la cantidad de materia que en realidad está presente.

Aunque V^t y U^t para un sistema homogéneo de tamaño arbitrario son propiedades extensivas, el volumen específico y molar V (o densidad) y la energía interna específica y molar U son intensivas.

Observe que las coordenadas intensivas T y P carecen de contrapartes extensivas.

Para un sistema cerrado de n moles, las ecuaciones (2.3) y (2.4) se escriben ahora como:

$$\boxed{\Delta(nU) = n\,\Delta U = Q + W} \tag{2.5}$$

$$\boxed{d(nU) = n\,dU = dQ + dW} \tag{2.6}$$

En esta forma, dichas ecuaciones muestran de manera explícita la cantidad de sustancia contenida en el sistema.

Las ecuaciones termodinámicas con frecuencia se escriben para una unidad representativa de la cantidad de materia, ya sea unidad de masa o mol. Así para $n = 1$, las ecuaciones (2.5) y (2.6) serán:

$$\Delta U = Q + W \qquad \text{y} \qquad dU = dQ + dW$$

La base para Q y W se da a entender siempre por la masa o número de moles asociado con el lado izquierdo de la ecuación de energía.

La ecuación (2.6) es la fuente fundamental de todas las *relaciones de una propiedad* que une a la energía interna con las cantidades mensurables. No representa una *definición* de la energía interna, ya que ésta no existe. Tampoco conduce a los valores *absolutos* para la energía interna. Lo que proporciona es la manera de calcular los *cambios* en esta propiedad; sin ésta, la primera ley de la termodinámica no se podría formular. De hecho, esa ley requiere de una afirmación previa de la existencia de la energía interna, la naturaleza esencial que se resume en el siguiente axioma:

Existe una forma de energía, conocida como energía interna U, que es una propiedad intrínseca del sistema y que se relaciona mediante una función con las coordenadas mensurables que caracterizan a dicho sistema. Para sistemas cerrados, que no están en movimiento, los cambios en esta propiedad se dan por las ecuaciones (2.5) y (2.6).

Ejemplo 2.1

Fluye agua en una cascada de 100 m de altura. Considérese a 1 kg de agua como el sistema y suponga que no hay un intercambio de energía con los alrededores.

a) ¿Cuál es la energía potencial del agua en la parte superior de la cascada con respecto a la base de la misma?

b) ¿Cuál es la energía cinética del agua justo antes de llegar al fondo?

c) Después de que el kg de agua entra al río que corre bajo la cascada, ¿qué cambio ocurre en su estado?

Solución 2.1

El kg de agua no intercambia energía con los alrededores. Por lo tanto, para cada parte del proceso la ecuación (2.1) se reduce a:

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = \Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = 0$$

a) De la ecuación (1.7), con g igual a su valor estándar,

$$E_P = mzg = 1 \text{ kg} \times 100 \text{ m} \times 9.8066 \text{ m s}^{-2}$$
$$= 980.66 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 980.66 \text{ N m} = 980.66 \text{ J}$$

b) Durante la caída libre del agua no existe un mecanismo para convertir energía potencial o cinética en energía interna. Así, ΔU debe ser cero:

$$\Delta E_K + \Delta E_P = E_{K_2} - E_{K_1} + E_{P_2} - E_{P_1} = 0$$

Como una excelente aproximación, sea $E_{K_1} = E_{P_2} = 0$. Entonces,

$$E_{K_2} = E_{P_1} = 980.66 \text{ J}$$

c) Conforme el kg de agua choca con el fondo y se mezcla con el agua que forma parte del río, la turbulencia resultante tiene el efecto de convertir la energía cinética en energía interna. Durante este proceso, ΔE_P es esencialmente cero, y la ecuación (2.1) será:

$$\Delta U + \Delta E_K = 0 \qquad \text{o} \qquad \Delta U = E_{K_2} - E_{K_3}$$

No obstante, suponiendo que la velocidad del río es baja, podemos despreciar a E_{K_3}. De este modo,

$$\Delta U = E_{K_2} = 980.66 \text{ J}$$

El resultado global del proceso es la conversión de la energía potencial del agua en energía interna de la misma. Este cambio en la energía interna se manifiesta por un aumento de la temperatura del agua. Ya que se requiere una cantidad de energía de 4 184 J kg^{-1} para aumentar en 1 °C la temperatura del agua, el incremento en la temperatura es de 980.66/4 184 = 0.234 °C, suponiendo que no hay transferencia de calor con los alrededores.

2.5 ESTADO TERMODINÁMICO Y FUNCIONES DE ESTADO

La notación de las ecuaciones (2.3) a la (2.6) sugiere que los términos de energía interna en el lado izquierdo son de una clase diferente de los de la derecha. Los términos de la izquierda reflejan *cambios* en el *estado termodinámico* del sistema. Dicho estado se refleja mediante sus *propiedades termodinámicas* como la temperatura, la presión y la densidad. Se sabe por experiencia que para una sustancia pura homogénea, al fijar dos de sus propiedades termodinámicas, automáticamente se establecen las demás y así se determina su estado termodinámico. Por ejemplo, el nitrógeno en forma de gas a una temperatura de 300 K y una presión 10^5 kPa (1 bar) tiene volumen específico o densidad fijos y una energía interna molar fija. En efecto, tiene un conjunto completo de propiedades termodinámicas intensivas. Si este gas se calienta o enfría, se comprime o expande, y a continuación regresa a su temperatura y presión iniciales, sus propiedades intensivas recuperarán sus valores iniciales. Tales propiedades no dependen de la historia anterior de la sustancia ni de los medios por los cuales alcanzan un estado determinado, sólo de las condiciones actuales sin importar cómo éstas se hayan alcanzado. Dichas cantidades son conocidas como *funciones de estado.* Cuando dos de ellas se mantienen en valores fijos para una sustancia pura homogénea,[3] se determina totalmente el *estado termodinámico* de la sustancia. Esto significa que una función de estado, tal como la energía interna específica, es una propiedad que siempre tiene un valor; por lo tanto, se puede expresar matemáticamente como una función de coordenadas tales como la temperatura y presión, o temperatura y densidad, mientras que sus valores se pueden identificar como puntos en una gráfica.

Por otra parte, los términos en el lado derecho de las ecuaciones (2.3) a la (2.6) representan cantidades de calor y trabajo, que no son propiedades; consideran los cambios de energía que ocurren en los alrededores. Dependen de la naturaleza del proceso y pueden estar asociados con áreas antes que con puntos en la gráfica como lo sugiere la figura 1.3. Aunque el tiempo no es una coordenada termodinámica, el transcurso del tiempo es inevitable cada vez que se transfiere calor o se realiza un trabajo.

La diferencial de una función de estado representa un *cambio* infinitesimal en su valor. La integración de esta diferencial da como resultado una diferencia finita entre dos de sus valores, por ejemplo:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = P_2 - P_1 = \Delta P \qquad \text{y} \qquad \int_{V_1}^{V_2} dV = V_2 - V_1 = \Delta V$$

Las diferenciales de calor y trabajo no son *cambios* sino *cantidades* infinitesimales. Cuando se integran, estas diferenciales no presentan cambios finitos, sino cantidades finitas. Así,

$$\int dQ = Q \qquad \text{y} \qquad \int dW = W$$

Para un sistema cerrado sometido al mismo cambio de estado por medio de diferentes procesos, los experimentos muestran que las cantidades de calor y trabajo requeridas difieren para los distintos procesos, pero que *la suma* $Q + W$ *es la misma para todo proceso.* Éste es el fundamento para la identificación de la energía interna como función de estado. El mismo valor de ΔU^t está dado por la ecuación (2.3) independientemente del proceso, siempre que el cambio en el sistema ocurra entre los mismos estados inicial y final.

[3] Para los sistemas más complejos que una simple sustancia pura homogénea, el número de funciones de estado que deben especificarse en forma arbitraria con la finalidad de definir el estado del sistema puede ser distinto de dos. El método para determinar este número es el tema de la sección 2.7.

Ejemplo 2.2

Un gas está confinado en un cilindro por un pistón. La presión inicial del gas es de 7 bar, y el volumen es 0.10 m^3. El pistón se mantiene en su lugar mediante seguros en las paredes del cilindro. Todo el aparato se encuentra en un vacío total. ¿Cuál es el cambio en la energía del aparato si se eliminan los seguros restrictivos, permitiendo así que el gas se expanda de manera repentina al doble de su volumen original, y al final del proceso el pistón choca con otros seguros?

Solución 2.2

Dado que la pregunta tiene que ver con todo el aparato se tomará como sistema el gas, el pistón y el cilindro. Durante el proceso no se realiza trabajo, ya que no se aplica una fuerza externa al sistema, ni se transfiere calor del vacío hacia los alrededores del aparato. Por lo tanto, Q y W son cero y la energía total del sistema no cambia. Sin mayor información no es posible decir nada más acerca de la distribución de la energía entre las partes del sistema. Esto puede ser diferente de la distribución inicial.

Ejemplo 2.3

Si se repite el proceso descrito en el ejemplo 2.2, no en el vacío sino en el aire a una presión atmosférica de 101.3 kPa, ¿cuál es el cambio en la energía del aparato? Suponga que la rapidez de intercambio de calor entre el aparato y el aire de los alrededores es lenta en comparación con la rapidez con la que ocurre el proceso.

Solución 2.3

Se elige el mismo sistema que antes, pero ahora el trabajo es realizado por el sistema al empujar el pistón de regreso a la atmósfera. Este trabajo se evalúa como el producto de la fuerza ejercida por la presión atmosférica en el lado opuesto del pistón $F = P_{\text{atm}}A$ y el desplazamiento del mismo, $\Delta l = \Delta V^t/A$. Aquí, A es el área del pistón y ΔV^t es el cambio de volumen del gas. Esto es el trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores, y es una cantidad negativa; en estos términos,

$$W = -F\,\Delta l = -P_{\text{atm}}\,\Delta V^t = -(101.3)(0.2-0.1)\text{ kPa m}^3 = -10.13\,\frac{\text{kN}}{\text{m}^2}\,\text{m}^3$$

o

$$W = -10.13 \text{ kN m} = -10.13 \text{ kJ}$$

En este caso también es posible la transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores, pero el problema está planeado para el instante después de que el proceso ha ocurrido y antes de que se tenga el tiempo suficiente para que se presente una transferencia de calor apreciable. Así, suponiendo que Q es cero en la ecuación (2.2), obtenemos

$$\Delta(\text{Energía del sistema}) = Q + W = 0 - 10.13 = -10.13 \text{ kJ}$$

La energía total del sistema ha *disminuido* en una cantidad igual al trabajo realizado sobre los alrededores.

Ejemplo 2.4

En la figura 2.1, cuando se lleva un sistema del estado *a* al *b* a lo largo de la trayectoria *acb*, fluyen 100 J de calor hacia el sistema y éste realiza 40 J de trabajo.

a) ¿Cuánto calor fluye hacia el sistema a lo largo de la trayectoria *aeb*, si el trabajo hecho por el sistema es de 20 J?

b) El sistema regresa de *b* a *a* siguiendo la trayectoria *bda*. Si el trabajo hecho sobre el sistema es de 30 J, ¿el sistema absorbe o libera calor? ¿Cuánto?

Figura 2.1: Diagrama para el ejemplo 2.4.

Solución 2.4

Supóngase que el sistema se modifica sólo en su energía interna y que se puede aplicar la ecuación (2.3). Para la trayectoria *acb*, y desde luego para *cualquier* trayectoria que conduzca de *a* hacia *b*,

$$\Delta U^t_{ba} = Q_{acb} + W_{acb} = 100 - 40 = 60 \text{ J}$$

a) Para la trayectoria *aeb*,

$$\Delta U^t_{ba} = 60 = Q_{aeb} + W_{aeb} = Q_{aeb} - 20 \qquad \text{de donde} \qquad Q_{aeb} = 80 \text{ J}$$

b) Para la trayectoria *bda*,

$$\Delta U^t_{ba} = -\,\Delta U^t_{ba} = -\,60 = Q_{bda} + W_{bda} = Q_{bda} + 30$$

y

$$Q_{bda} = -60 - 30 = -90 \text{ J}$$

En consecuencia, se transfiere calor desde el sistema hacia los alrededores.

2.6 EQUILIBRIO

Equilibrio es una palabra que denota una condición estática, es decir, la ausencia de un cambio. En termodinámica significa no sólo la ausencia de un cambio sino de cualquier *tendencia* hacia el cambio en una escala macroscópica. De esta manera existe un sistema en equilibrio bajo la condición de que no puede ocurrir en él ningún cambio de estado. Puesto que cualquier tendencia hacia el cambio es causada por una fuerza impulsora de uno u otro tipo, la ausencia de estas tendencias también indica la carencia de cualquier fuerza impulsora. Por tanto, en un sistema en equilibrio todas las fuerzas están en un balance exacto. Si en realidad ocurre un cambio en un sistema que *no* está en equilibrio, éste depende tanto de la resistencia como de la fuerza impulsora. Muchos sistemas experimentan cambios no mensurables aun bajo la influencia de grandes fuerzas impulsoras, porque su resistencia al cambio es muy grande.

Las diferentes clases de fuerzas impulsoras tienden a producir distintos tipos de cambios. Por ejemplo, las fuerzas mecánicas no equilibradas como la presión en un pistón llegan a ocasionar transferencia de energía en forma de trabajo; las diferencias de temperatura suelen producir flujo de calor; los gradientes en el potencial químico tienden a originar que las sustancias sean transferidas de una fase a otra. En equilibrio, tales fuerzas están balanceadas.

En muchas aplicaciones de la termodinámica no interesan las reacciones químicas. Por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno en condiciones ordinarias no está en equilibrio químico, debido a la gran fuerza impulsora para la formación de agua. Sin embargo, si la reacción química no se ha iniciado, el sistema puede estar en equilibrio térmico y mecánico a largo plazo, y sólo se analizarán los procesos puramente físicos sin considerar las posibles reacciones químicas.

2.7 REGLA DE LAS FASES

Como se ha indicado con anterioridad, el estado de un fluido homogéneo puro se determina cada vez que se dan valores definidos a dos propiedades termodinámicas intensivas. En contraste, cuando *dos* fases están en equilibrio, el estado del sistema se establece al especificar sólo una propiedad. Por ejemplo, una mezcla de vapor y agua líquida en equilibrio a 101.33 kPa sólo puede existir a 100 °C. Es imposible cambiar la temperatura sin modificar también la presión, si se quiere que el vapor y el agua líquida continúen existiendo en equilibrio.

Para sistemas de fases múltiples en equilibrio, el número de variables independientes que deben fijarse en forma arbitraria a fin de establecer su estado *intensivo* se proporciona por la célebre regla de las fases de J. Willard Gibbs,[4] quien la dedujo por medio de un razonamiento teórico en 1875. Aquí se presenta sin comprobación, en la forma que se aplica para sistemas que no tienen reacciones químicas:[5]

$$\boxed{F = 2 - \pi + N} \tag{2.7}$$

donde π es el número de fases, N es el número de especies químicas y F representa los *grados de libertad* del sistema.

[4] Josiah Willard Gibbs (1839-1903), físico matemático estadounidense.

[5] La justificación de la regla de las fases para un sistema que no contiene reacciones químicas está dada en la sección 10.2, mientras que la regla de las fases para sistemas con reacciones químicas se considera en la sección 13.8.

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando su temperatura, presión y composiciones de todas las fases se encuentran fijas. Debido a eso, éstas son variables de la regla de las fases, pero no todas son independientes. La regla de las fases proporciona el número de variables de este conjunto, las cuales deben especificarse de manera arbitraria para fijar todas las demás variables restantes de la regla de las fases, y con ello el estado intensivo del sistema.

Una *fase* es una región homogénea de materia. Un gas o mezcla de gases, un líquido o una solución líquida y un sólido cristalino son ejemplos de fases. Una fase no necesita ser continua; son ejemplos de fases discontinuas un gas disperso como burbujas en un líquido, un líquido disperso como gotas en otro líquido con el cual no es miscible, y cristales de un sólido dispersos ya sea en un gas o en un líquido. En cada caso, una fase dispersa está distribuida en todas las partes de una fase continua. Siempre ocurre un cambio repentino de las propiedades en las fronteras entre las fases. Pueden coexistir varias fases, pero *deben estar en equilibrio* para aplicar la regla de las fases. Un ejemplo de un sistema de tres fases en equilibrio es una solución salina acuosa que está saturada en su punto de ebullición con un exceso de cristales de sal. Las tres fases ($\pi = 3$) son la sal cristalina, la solución acuosa saturada y el vapor generado en el punto de ebullición. Las dos especies químicas ($N = 2$) son agua y sal. Para este sistema, $F = 1$.

Las variables de la regla de las fases son propiedades *intensivas,* las cuales son independientes de la extensión del sistema y de las fases individuales. De este modo, la regla de las fases proporciona la misma información tanto para sistemas grandes como para sistemas pequeños y para cantidades diferentes de fases presentes. Además, sólo las composiciones de fases individuales son variables de las reglas de las fases. Las composiciones totales o globales no son variables de la regla de las fases cuando ésta presenta más de una fase.

El número mínimo de grados de libertad para cualquier sistema es cero. Cuando $F = 0$ el sistema es *invariante;* la ecuación (2.7) se transforma en $\pi = 2 + N$. Este valor de π es el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio para un sistema que contiene N especies químicas. Cuando $N = 1$, este número es 3, característico de un punto triple (véase la sección 3.1). Por ejemplo, el punto triple del agua, donde el líquido, el vapor y la forma común de hielo existen juntos en equilibrio, se presenta a 0.01 °C y 0.0061 bar. Cualquier cambio de estas condiciones provoca la desaparición de al menos una de estas fases.

Ejemplo 2.5

¿Cuántos grados de libertad tienen cada uno de los siguientes sistemas?

a) Agua líquida en equilibrio con su vapor.

b) Agua líquida en equilibrio con una mezcla de vapor de agua y nitrógeno.

c) Una solución líquida de alcohol en agua en equilibrio con su vapor.

Solución 2.5

a) El sistema contiene una sola especie química que existe en dos fases (una líquida y otra gaseosa). Así,

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 1 = 1$$

Este resultado está de acuerdo con el hecho de que para una presión de agua dada sólo se tiene un punto de ebullición. Es posible especificar la temperatura o la presión, no ambas, para un sistema que contiene agua en equilibrio con su vapor.

b) En este caso están presentes dos especies químicas. Hay otra vez dos fases.

Ahora, $$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

La adición de un gas inerte a un sistema de agua en equilibrio con su vapor cambia las características del sistema. Ahora la temperatura y la presión pueden variar en forma independiente, pero una vez que se fijan el sistema descrito puede existir en equilibrio sólo para una composición particular de la fase vapor. (Si se considera que la solubilidad del nitrógeno en agua es despreciable, la fase líquida es agua pura.)

c) Aquí $N = 2$, y $\pi = 2$, y

$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

Las variables de la regla de las fases son la temperatura, la presión y las composiciones de la fase. Las variables de la composición son las fracciones de masa o de moles de las especies en una fase, y deben sumar la unidad para cada fase. De esa forma, si se fija la fracción molar de agua en la fase líquida, la fracción molar de alcohol se fija automáticamente. Estas dos composiciones no se especifican en forma arbitraria.

2.8 EL PROCESO REVERSIBLE

El desarrollo de la termodinámica se facilita por la introducción de una clase especial de proceso en sistemas cerrados que se caracteriza como *reversible*:

Un proceso es reversible cuando la dirección puede ser invertida en cualquier punto por un cambio infinitesimal en las condiciones externas.

Expansión reversible de un gas

La naturaleza de los procesos reversibles se ilustra con el ejemplo de una expansión simple de gas en una combinación pistón/cilindro. El aparato que se muestra en la figura 2.2 se supone que está en un espacio vacío. Se elige como sistema el gas retenido en el interior del cilindro; todo lo demás son los alrededores. Los procesos de expansión ocurren cuando se retira masa del pistón. Con la finalidad de simplificarlo, se supone que el pistón se desliza dentro del cilindro sin presentar fricción, y que ni el pistón ni el cilindro absorben o transmiten calor. Además, ya que la densidad del gas en el cilindro es baja y que la masa del gas es pequeña, se ignoran los efectos de la gravedad sobre el contenido del cilindro. Esto significa que los gradientes de presión inducidos por la gravedad en el gas son muy pequeños en comparación con su presión, y que los cambios en la energía potencial del gas son despreciables en comparación con los cambios de la energía potencial del montaje del pistón.

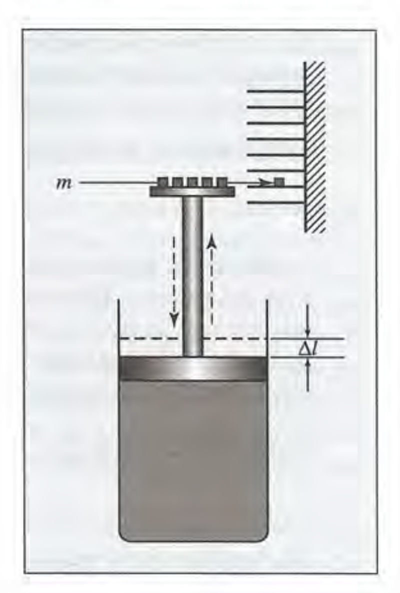


Figura 2.2: Expansión de un gas.

El pistón de la figura 2.2 confina el gas a una presión suficiente para equilibrar el peso del pistón y todo lo que éste soporta. Tal condición de equilibrio para el sistema no debe tender al cambio. Se debe eliminar masa del pistón para que se eleve. Primero suponga que una masa m se desliza repentinamente del pistón a una repisa (al mismo nivel). El pistón se acelera hacia arriba y alcanza su velocidad máxima en el punto en que la fuerza ascendente sobre el pistón se equilibra con su peso. A continuación el momentum del pistón lo lleva a su nivel máximo donde invierte la dirección. Si el pistón se mantuviera en esta posición de elevación máxima, su energía potencial aumentaría a un valor muy cercano al trabajo realizado por el gas durante el recorrido inicial. Sin embargo, cuando no existe restricción, el pistón oscila con la disminución de la amplitud, hasta alcanzar finalmente una nueva posición de equilibrio a un nivel arriba de su posición inicial.

Las oscilaciones del pistón se amortiguan, ya que la naturaleza viscosa del gas de manera gradual convierte el movimiento ordenado global de las moléculas en un movimiento molecular caótico. Este proceso *disipativo* transforma parte del trabajo hecho inicialmente por el gas para elevar el pistón, de nuevo en energía interna del gas. Una vez que se inicia el proceso, ningún cambio *infinitesimal* en las condiciones externas puede invertir su dirección; el proceso es *irreversible*.

Todos los procesos que se llevan a cabo en un tiempo finito con sustancias reales se acompañan en cierto grado por efectos disipativos de una u otra clase y, por lo tanto, todos son irreversibles. No obstante, se pueden *imaginar* procesos que están libres de efectos disipativos. Para el proceso de expansión de la figura 2.2, tales efectos tienen su origen en el retiro repentino de una masa finita del pistón. El desequilibrio resultante de fuerzas que actúan en el pistón causa su aceleración y conduce a su subsecuente oscilación. El retiro repentino de pequeñas cantidades de masa reduce pero no elimina este efecto disipativo. Incluso el retiro de una masa infinitesimal lleva a que el pistón oscile con una amplitud infinitesimal y, por lo tanto, a un efecto disipativo. Sin embargo, es posible *imaginar* un proceso en donde se retiran pequeñas cantidades de masa una tras otra con una rapidez tal que la elevación del pistón es continua, con pequeñas oscilaciones sólo al final del proceso.

El caso límite del retiro de una sucesión de masas infinitesimales del pistón se aproxima cuando las masas m de la figura 2.2 son sustituidas por una pila de polvo, soplando en una línea de corriente muy fina desde el pistón. Durante este proceso, el pistón se eleva con una rapidez uniforme pero muy lenta, y el polvo se almacena siempre a niveles más altos. El sistema nunca se desplaza más que de manera diferencial, ya sea desde su equilibrio interno o del equilibrio con sus alrededores. Si se detiene el traslado de polvo desde el pistón y se invierte la dirección de la transferencia del polvo, el proceso invierte su dirección y continúa a la inversa a lo largo de su trayectoria original. Al final, tanto el sistema como sus alrededores regresan virtualmente a sus condiciones iniciales. El proceso original se aproxima a la *reversibilidad*.

Sin la suposición de un pistón sin fricción no podemos suponer un proceso reversible. Si el pistón se pega debido a la fricción, se debe eliminar una masa finita antes de que se libere el pistón. De esta forma, no se mantiene la condición de equilibrio que es necesaria para la reversibilidad. Por otro lado, la fricción entre las dos partes deslizantes es un mecanismo para la disipación de la energía mecánica en energía interna.

Este análisis se ha centrado en un simple proceso de sistema cerrado, la expansión de un gas en un cilindro. El proceso opuesto, la compresión de un gas en un cilindro, se describe de la misma manera. De cualquier modo, hay muchos procesos que son manejados por el desequilibrio de fuerzas distintas de las mecánicas. Por ejemplo, ocurre flujo de calor cuando existe una diferencia de temperatura, la electricidad fluye bajo la influencia de una fuerza electromotriz, y las reacciones químicas suceden porque existe un potencial químico. En general, un proceso es reversible cuando la fuerza impulsora neta sólo es de tamaño diferencial. Así, el calor se transfiere en forma reversible cuando fluye desde un objeto finito a temperatura T hacia otro objeto a la temperatura $T - dT$.

Reacción química reversible

El concepto de una reacción química reversible se ilustra con la descomposición del carbonato de calcio que, al ser calentado, forma óxido de calcio y dióxido de carbono gaseoso. En equilibrio, para una temperatura dada el sistema ejerce una presión de descomposición específica de CO_2. Cuando la presión cae por abajo de este valor, se descompone el $CaCO_3$. Supongamos que a un cilindro se le adapta un pistón sin fricción que contiene $CaCO_3$, CaO y CO_2 en equilibrio. Se le sumerge en un baño a temperatura constante, como se muestra en la figura 2.3, y el equilibrio térmico asegura la igualdad de la temperatura del sistema con la del baño. La temperatura se ajusta a un valor tal que la presión de descomposición es suficiente para equilibrar el peso sobre el pistón, una condición de equilibrio mecánico. La reacción química se mantiene balanceada (en equilibrio) por la presión del CO_2. Cualquier cambio de las condiciones, incluso de manera ligera, altera el equilibrio y provoca que la reacción avance en una u otra dirección.

Si el peso se aumenta en forma diferencial, la presión del CO_2 se incrementa de manera diferencial, y el CO_2 se combina con el CaO para formar $CaCO_3$, permitiendo que la pesa baje lentamente. El calor generado por esta reacción incrementa la temperatura en el cilindro, y el calor fluye hacia el baño. La disminución diferencial del peso sobre el pistón provoca una cadena opuesta de eventos. Se obtienen los mismos resultados si la temperatura del baño aumenta o disminuye. Si la temperatura del baño aumenta en forma diferencial, fluye calor hacia el interior del cilindro y se descompone el carbonato de calcio. El CO_2 generado ocasiona que la presión aumente en forma diferencial, lo cual origina que se eleven el pistón y el peso. Esto continúa hasta que se descompone totalmente el $CaCO_3$. El proceso es reversible, ya que el sistema nunca se desplaza del equilibrio más que de forma diferencial, y sólo una disminución diferencial de la temperatura del baño hace que el sistema regrese a su estado inicial.

Figura 2.3: Reversibilidad de una reacción química.

Algunas reacciones químicas se realizan en una celda electrolítica, y en este caso pueden mantenerse en equilibrio al aplicar una diferencia de potencial. Si esta celda se compone de dos electrodos, uno de zinc y otro de platino, sumergidos en una solución acuosa de ácido clorhídrico, la reacción que ocurre es:

$$Zn + 2HCl \rightleftharpoons H_2 + ZnCl_2$$

La celda se mantiene bajo condiciones fijas de temperatura y presión, y los electrodos están conectados externamente a un potenciómetro. Si la fuerza electromotriz producida por la celda se equilibra en forma exacta por la diferencia de potencial del potenciómetro, la reacción se mantiene en equilibrio. Es posible hacer que la reacción proceda en sentido directo disminuyendo un poco la diferencia de potencial opuesta, y se puede revertir mediante un aumento correspondiente en la diferencia de potencial de la fem de la celda.

Resumen de las observaciones en los procesos reversibles

Un proceso reversible:

- Es sin fricción.
- Nunca se sale del equilibrio más que de una manera diferencial.
- Recorre una sucesión de estados de equilibrio.
- Está controlado por fuerzas cuyo desequilibrio tiene magnitud diferencial.
- Se puede invertir en cualquier punto mediante un cambio diferencial en las condiciones externas.
- Cuando se invierte, vuelve a trazar su trayectoria y restaura el estado inicial del sistema y de sus alrededores.

Una ecuación deducida en la sección 1.7 proporciona el trabajo de compresión o expansión de un gas que es causado por el desplazamiento diferencial de un pistón en un cilindro:

$$dW = -P\ dV^t \tag{1.2}$$

El trabajo hecho sobre el sistema se da por esta ecuación sólo cuando se efectúan ciertas características del proceso reversible. El primer requisito es que el sistema se desplace sólo en forma infinitesimal de un estado de equilibrio *interno* caracterizado por la uniformidad de la temperatura y la presión. El sistema siempre tiene un conjunto identificable de propiedades, incluyendo la presión *P.* El segundo requisito es que el sistema no se desplace más que en forma infinitesimal del equilibrio mecánico con sus alrededores. En este caso, la presión interna *P* nunca está más que un poco fuera de equilibrio con la fuerza externa, y se puede hacer la sustitución $F = PA$, que transforma la ecuación (1.1) en la (1.2). Los procesos para los que se reúnen estos requisitos se conocen como *mecánicamente reversibles* y se puede integrar la ecuación (1.2):

$$W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} P\, dV^t \tag{1.3}$$

El proceso reversible es ideal en el sentido de que produce el mejor resultado posible. Representa un límite en el desempeño de los procesos reales, ya que nunca se puede realizar por completo. Con frecuencia se hace un cálculo inicial del trabajo para un proceso reversible, porque la opción estriba entre realizar o no estos cálculos. El trabajo reversible con el valor limitante puede combinarse con las *eficiencias* apropiadas para producir aproximaciones razonables del trabajo de los procesos reales.

Ejemplo 2.6

Una combinación horizontal de pistón/cilindro se coloca en un baño a temperatura constante. El pistón se desliza en el cilindro con una fricción insignificante, y una fuerza externa lo mantiene en su lugar en contra de la presión inicial del gas que es de 14 bar. El volumen inicial del gas es 0.03 m^3. La fuerza externa sobre el pistón se reduce de manera gradual y el gas se expande de forma isotérmica al doble de su volumen. Si el volumen del gas está relacionado con su presión, de modo que el producto PV^t es constante, ¿cuál es el trabajo hecho por el gas al cambiar la fuerza externa?

¿Cuánto trabajo se hubiera realizado si la fuerza externa se reduce repentinamente a la mitad de su valor inicial en vez de hacer la reducción de manera gradual?

Solución 2.6

El proceso realizado, como se describió en un principio, es mecánicamente reversible y se puede aplicar la ecuación (1.3). Si $PV^t = k$, entonces $P = k / V^t$ y

$$W = -\int_{V_1^t}^{V_2^t} P\, dV^t = -k \int_{V_1^t}^{V_2^t} \frac{dV^t}{V^t} = -k \ln \frac{V_2^t}{V_1^t}$$

Con $\qquad V^t_1 = 0.03 \text{ m}^3 \qquad V^t_2 = 0.06 \text{ m}^3$

y $\qquad k = PV^t = P_1V^t_1 = (14 \times 10^5)(0.03) = 42\ 000 \text{ J}$

$$W = -42\ 000 \ln 2 = -29\ 112 \text{ J}$$

La presión final es

$$P_2 = \frac{k}{V_2^t} = \frac{42\,000}{0.06} = 700\,000 \text{ Pa} \qquad \text{o} \qquad 7 \text{ bar}$$

En el segundo caso, después de haber reducido a la mitad la fuerza inicial, el gas experimenta una súbita expansión contra una fuerza constante que equivale a una presión de 7 bar. Con el tiempo, la transferencia de calor regresa al sistema a una condición de equilibrio idéntica al estado final alcanzado en el proceso reversible. De esta manera, ΔV^t es el mismo que antes, pero el trabajo realizado no está dado por la ecuación (1.3). En su lugar, el trabajo realizado en contra de la fuerza externa es igual a la presión externa equivalente por el cambio de volumen:

$$W = -(7 \times 10^5)(0.06 - 0.03) = -21\,000 \text{ J}$$

Este proceso es claramente irreversible, y comparado con el proceso reversible se dice que tiene una eficiencia de:

$$21\,000/29\,112 = 0.721 \qquad \text{o} \qquad 72.1\%$$

Ejemplo 2.7

La combinación pistón/cilindro que se muestra en la figura 2.4 contiene gas nitrógeno atrapado debajo del pistón a una presión de 7 bar. El pistón se mantiene en su lugar mediante unos seguros. El espacio sobre el pistón es evacuado. Se une un plato al vástago del pistón, y una masa m de 45 kg se sujeta al plato. El pistón, el vástago y el plato juntos tienen una masa de 23 kg. Los seguros que sostienen

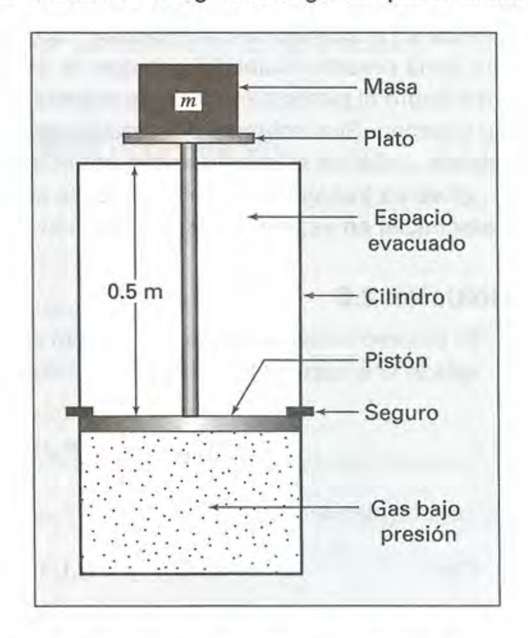


Figura 2.4: Diagrama para el ejemplo 2.7.

al pistón se liberan permitiendo que éste suba con rapidez hasta golpear la parte superior del cilindro. El pistón recorre una distancia de 0.5 m. La aceleración local de la gravedad es 9.8 m s^{-2}. Analice los cambios de energía que ocurren debido a este proceso.

Solución 2.7

Este ejemplo sirve para ilustrar algunas de las dificultades encontradas al analizar los procesos irreversibles donde no hay flujo. Considere el gas sólo como sistema. De acuerdo con la definición básica, el trabajo hecho por el gas en los alrededores es igual a $\int P'\, dV'$, donde P' es la presión ejercida por el gas sobre la cara del pistón. Ya que la expansión es muy rápida, existen gradientes de la presión en el gas, y no es posible evaluar P' ni la integral. Sin embargo, al regresar a la ecuación (2.1) se evita el cálculo del trabajo. El cambio en la energía total del sistema (el gas) es igual al cambio en la energía interna, $\Delta U^t_{\text{sistema}}$. Para $Q = 0$, los cambios de energía en los alrededores consisten en los cambios en la energía potencial del pistón, del vástago, del plato y de la masa m, así como de los cambios en la energía interna del pistón, del vástago y del cilindro. Por lo tanto, la ecuación (2.1) se escribe como:

$$\Delta U^t_{\text{sistema}} + (\Delta U^t_{\text{alrededores}} + \Delta E_{P\,\text{alrededores}}) = 0$$

donde $$\Delta E_{P\,\text{alrededores}} = (45 + 23)(9.8)(0.5) = 333.2 \text{ N m}$$

Por lo tanto $$\Delta U^t_{\text{sistema}} + \Delta U^t_{\text{alrededores}} = -333.2 \text{ N m} = -333.2 \text{ J}$$

Los valores para $\Delta U^t{}_{\text{sistema}}$ y $\Delta U^t{}_{\text{alrededores}}$ no pueden ser determinados.

2.9 PROCESOS CON *V* y *P* CONSTANTES

Para n moles de un fluido homogéneo contenido en un sistema cerrado el balance de energía es:

$$d(nU) = dQ + dW \tag{2.6}$$

donde Q y W representan siempre el calor y el trabajo *total* para cualquier valor de n. El trabajo de un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado está dado por la ecuación (1.2), que se escribe a continuación:

$$dW = -P\, d(nV)$$

estas dos ecuaciones se combinan:

$$d(nU) = dQ - P\, d(nV) \tag{2.8}$$

Este balance de energía es general para n moles de fluido homogéneo en un sistema cerrado que experimenta un proceso mecánicamente reversible.

Proceso a volumen constante

Si el proceso ocurre a un volumen total constante, el trabajo es cero. Por otra parte, para sistemas cerrados el último término de la ecuación (2.8) también es cero, porque tanto n como V son constantes. De este modo,

$$dQ = d(nU)(V \text{ constante}) \tag{2.9}$$

Integrando se obtiene: $$Q = n\,\Delta U \quad (V \text{ constante}) \tag{2.10}$$

De esta manera, el calor transferido en un proceso mecánicamente reversible para un sistema cerrado a volumen constante, es igual al cambio en la energía interna del sistema.

Proceso a presión constante

Resolviendo para dQ, de la ecuación (2.8) se obtiene que:

$$dQ = d(nU) + P\,d(nV)$$

Para un cambio de estado a presión constante:

$$dQ = d(nU) + d(n\,PV) = d[n(U + PV)]$$

La aparición del grupo $U + PV$, tanto aquí como en otras aplicaciones, sugiere la definición conveniente de una nueva propiedad termodinámica. De esta forma, la **definición** matemática (y única) de la *entalpía*[6] es:

$$\boxed{H \equiv U + PV} \tag{2.11}$$

donde H, U y V son valores molares o por unidad de masa. La ecuación anterior ahora se puede escribir como:

$$dQ = d(nH) \text{ (}P\text{ constante)} \tag{2.12}$$

La integración produce:

$$Q = n\,\Delta H \text{ (}P\text{ constante)} \tag{2.13}$$

De este modo, el calor transferido en un proceso mecánicamente reversible de un sistema cerrado a presión constante, es igual al cambio en la entalpía del sistema. Al comparar las ecuaciones (2.12) y (2.13) con las ecuaciones (2.9) y (2.10) se muestra que en los procesos a presión constante la entalpía desempeña un papel semejante a la energía interna en los procesos a volumen constante.

2.10 ENTALPÍA

La utilidad de la entalpía se sugiere por las ecuaciones (2.12) y (2.13). También aparece en los balances energéticos para los procesos con flujo en relación con los intercambiadores de calor, evaporadores, columnas de destilación, bombas, compresores, turbinas, máquinas, etc., para el cálculo del calor y del trabajo.

La tabulación de los valores de Q y de W para la combinación infinita de los posibles procesos es imposible. Sin embargo, las funciones de estado intensivas, tales como el volumen, la energía interna y la entalpía específicos, son propiedades intrínsecas de la materia. Una vez que son determinadas para una sustancia particular, sus valores para fases líquida y vapor se pueden tabular como funciones de T y P para su uso futuro en el cálculo de Q y de W para cualquier proceso que involucre dicha sustancia. La determinación de los valores numéricos para estas funciones de estado, así como su correlación y uso se tratarán en los últimos capítulos.

Todos los términos de la ecuación (2.11) deben expresarse en las mismas unidades. El producto PV tiene unidades de energía por mol o por unidad de masa, al igual que U; por lo tanto, H también tiene unidades de energía por mol o por unidad de masa. En el sistema SI la unidad básica de la presión es el pascal o el

[6] Una palabra propuesta por el físico holandés H. Kamerlingh Onnes, quien fue el primero en licuar el helio en 1908. Descubrió la superconductividad en 1911 y ganó el premio Nobel de Física en 1913. (Véase: *Comunications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*, núm. 109, p. 3, pie de página 2, 1909.)

N m^{-2} y, para el volumen molar, m^3 mol^{-1}. El producto *PV* tiene por consiguiente las unidades N m mol^{-1} o J mol^{-1}. En el sistema inglés de ingeniería una unidad común para el producto *PV* es el (pie lb_f)$(lb_m)^{-1}$, que surge cuando la presión se encuentra en $(lb_f)(pie)^{-2}$ y con el volumen en $(pie)^3(lb_m)^{-1}$. Este resultado generalmente se convierte a $(Btu)(lb_m)^{-1}$ mediante la división entre 778.16 y haciendo uso de la ecuación (2.11), porque la unidad inglesa de ingeniería común para *U* y *H* es el $(Btu)(lb_m)^{-1}$.

Dado que *U, P* y *V* son funciones de estado, la *H* definida por la ecuación (2.11) también es una función de estado. Como *U* y *V, H* es una propiedad intensiva del sistema. La forma diferencial de la ecuación (2.11) es:

$$dH = dU + d(PV) \tag{2.14}$$

Esta ecuación se aplica siempre que ocurre un cambio diferencial en el sistema. Al efectuar la integración se convierte en una ecuación para un cambio finito en el sistema:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \tag{2.15}$$

Las ecuaciones (2.11), (2.14) y (2.15) se aplican a la unidad de masa de una sustancia o a un mol.

Ejemplo 2.8

Calcule ΔU y ΔH para 1 kg de agua cuando se evapora a la temperatura constante de 100 °C y a una presión constante de 101.33 kPa. Los volúmenes específicos del agua líquida y de su vapor en estas condiciones son 0.00104 y 1.673 m^3 kg^{-1}. Para este cambio se agrega al agua una cantidad de calor de 2 256.9 kJ.

Solución 2.8

Se toma 1 kg de agua como el sistema, ya que es lo que nos interesa. Imaginemos que se encuentra contenido en los cilindros mediante un pistón sin fricción que ejerce una presión constante de 101.33 kPa. A medida que se agrega calor, el agua se evapora y se expande desde su volumen inicial hasta su volumen final. La ecuación (2.13) escrita para el sistema de 1 kg se tiene a continuación:

$$\Delta H = Q = 2\,256.9 \text{ kJ}$$

Por la ecuación (2.15), $\quad \Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\,\Delta V$

Evaluando el término final:

$$P\,\Delta V = 101.33 \text{ kPa} \times (1.673 - 0.001) \text{ m}^3$$
$$= 169.4 \text{ kPa m}^3 = 169.4 \text{ kN m}^{-2}\text{ m}^3 = 169.4 \text{ kJ}$$

Entonces $\quad \Delta U = 2\,256.9 - 169.4 = 2\,087.5 \text{ kJ}$

2.11 CAPACIDAD CALORÍFICA

El punto de vista moderno con respecto al calor como energía en tránsito fue precedido por la idea de que un cuerpo tiene una capacidad para el calor. Entre más pequeño fuera el cambio de temperatura en un cuerpo provocado por la transferencia de una cantidad dada de calor, mayor sería su capacidad. En realidad, una *capacidad calorífica* puede definirse como $C \equiv dQ/dT$. La dificultad con esta expresión es que hace que C, al igual que Q, sean cantidades más dependientes del proceso que de una función de estado. No obstante, sugiere la definición de dos cantidades con este nombre anticuado, que de hecho son funciones de estado relacionadas sin ambigüedad con otras funciones de estado.

Capacidad calorífica a volumen constante

La capacidad calorífica a volumen constante de una sustancia se **define** como:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.16}$$

Esta definición se acomoda a ambas capacidades, tanto a la capacidad calorífica molar como a la capacidad calorífica específica (usualmente llamada calor específico), dependiendo en todo caso de que U sea la energía interna molar o específica. Aunque esta definición no hace referencia a cualquier proceso, se relaciona de una manera especialmente simple con un proceso a volumen constante de un sistema cerrado, para el que la ecuación (2.16) se escribe como:

$$dU = C_V\,dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.17}$$

Integrando:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.18}$$

La combinación de este resultado con la ecuación (2.10) para un proceso mecánicamente reversible, a volumen constante,[7] nos da:

$$Q = n\,\Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{2.19}$$

Si el volumen varía durante el proceso, pero al final de éste regresa a su valor inicial, no es correcto que el proceso se llame volumen constante, aunque $V_2 = V_1$ y $\Delta V = 0$. De cualquier modo, los cambios en las funciones de estado son independientes de la trayectoria y, por lo tanto, pueden calcularse mediante ecuaciones para un proceso a volumen constante real con las mismas condiciones inicial y final. La ecuación (2.18) da entonces $\Delta U = \int C_V\,dT$, porque U, C_V y T son todas funciones de estado o propiedades. Por otra parte, Q y W dependen de la trayectoria, y la ecuación (2.19) es una expresión válida para Q, y W en general es cero sólo para un proceso a *volumen constante*. Ésta es la razón para la distinción entre las funciones de estado, Q y W. El principio de que las funciones de estado son independientes del proceso es un concepto importante y útil.

Para el cálculo de los cambios en las propiedades, un proceso real se puede sustituir por otro cualquiera que consiga el mismo cambio en el estado.

De este modo, puede seleccionarse un proceso alternativo, por ejemplo, debido a su simplicidad.

[7] Estas restricciones sirven para excluir el trabajo de agitación, que es intrínsecamente irreversible.

Capacidad calorífica a presión constante

La capacidad calorífica a presión constante se **define** como:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (2.20)$$

De nuevo, la definición se acomoda a las capacidades caloríficas molar y específica, dependiendo de si H es la entalpía molar o específica. Esta capacidad calorífica se relaciona de una manera especialmente simple para un proceso a presión constante en un sistema cerrado, para el que la ecuación (2.20) de igual manera está bien escrita:

$$dH = C_P\, dT \quad (P \text{ constante}) \qquad (2.21)$$

de donde

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT \quad (P \text{ constante}) \qquad (2.22)$$

Para un proceso mecánicamente reversible a presión constante, este resultado puede combinarse con la ecuación (2.13):

$$Q = n\, \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT \quad (P \text{ constante}) \qquad (2.23)$$

Dado que H, C_P y T son todas funciones de estado, la ecuación (2.22) se aplica a cualquier proceso para el cual $P_2 = P_1$, se esté o no realizando realmente a presión constante. Sin embargo, sólo para un proceso mecánicamente reversible a presión constante se puede calcular el calor y el trabajo por medio de las ecuaciones $Q = n\,\Delta H$, $Q = n\int C_P\, dT$ y $W = -Pn\,\Delta V$.

Ejemplo 2.9

Se comprime aire a 1 bar y 298.15 K (25 °C), hasta 5 bar y 298.15 K mediante dos procesos mecánicamente reversibles diferentes:

a) Enfriamiento a presión constante seguido de un calentamiento a volumen constante.

b) Calentamiento a volumen constante seguido de un enfriamiento a presión constante.

Calcule los requerimientos de calor y de trabajo, y ΔU y ΔH del aire para cada una de las trayectorias. Las siguientes capacidades caloríficas para el aire se supone que son independientes de la temperatura:

$$C_V = 20.78 \qquad \text{y} \qquad C_P = 29.10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Supóngase también para el aire que PV/T es una constante, sin considerar los cambios que experimenta. A 298.15 K y 1 bar el volumen molar del aire es de 0.02479 $m^3\ mol^{-1}$.

Solución 2.9

En cada caso considere al sistema como 1 mol de aire contenido en una combinación imaginaria de pistón/cilindro. Debido a que estos procesos se consideran mecánicamente reversibles, suponga que el pistón se mueve en el cilindro sin fricción. El volumen final es:

$$V_2 = V_1 \frac{P_1}{P_2} = 0.02479 \left(\frac{1}{5}\right) = 0.004958 \text{ m}^3$$

a) Durante la primera etapa, el aire se enfría a presión constante de 1 bar hasta que se alcanza el volumen final de 0.004958 m^3. La temperatura del aire al final de esta etapa de enfriamiento es:

$$T' = T_1 \frac{V_2}{V_1} = 298.15 \left(\frac{0.004958}{0.02479}\right) = 59.63 \text{ K}$$

De donde,

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = C_P \,\Delta T = (29.10)(59.63 - 298.15) = -6\,941 \text{ J} \\ \Delta U &= \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\,\Delta V \\ &= -6\,941 - (1 \times 10^5)(0.004958 - 0.02479) = -4\,958 \text{ J} \end{aligned}$$

Durante la segunda etapa, el volumen se mantiene constante a V_2 mientras que se calienta a su estado final. Por la ecuación (2.19),

$$\Delta U = Q = C_V \,\Delta T = (20.78)(298.15 - 59.63) = 4\,958 \text{ J}$$

El proceso completo representa la suma de sus etapas. Por lo tanto,

$$Q = -6\,941 + 4\,958 = -1\,983 \text{ J}$$

y

$$\Delta U = -4\,958 + 4\,958 = 0$$

Debido a que la primera ley se aplica a todo el proceso, $\Delta U = Q + W$, y por lo tanto,

$$0 = -1\,983 + W \qquad \text{de donde} \qquad W = 1\,983 \text{ J}$$

La ecuación (2.15), $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$, también se aplica a todo el proceso. Pero $T_1 = T_2$, y por lo tanto, $P_1V_1 = P_2V_2$. Así, $\Delta(PV) = 0$, y

$$\Delta H = \Delta U = 0$$

b) En este caso se emplean dos etapas diferentes para alcanzar el mismo estado final del aire. En la primera etapa el aire se calienta a un volumen constante igual a su valor inicial, hasta que se alcanza la presión final de 5 bar. La temperatura del aire al final de esta etapa es:

$$T' = T_1 \frac{P_2}{P_1} = 298.15 \left(\frac{5}{1}\right) = 1\,490.75 \text{ K}$$

Para esta etapa el volumen es constante, y

$$Q = \Delta U = C_V\,\Delta T = (20.78)(1\,490.75 - 298.15) = 24\,788\text{ J}$$

En la segunda etapa el aire se enfría a una presión $P = 5$ bar para su estado final:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = C_P\,\Delta T = (29.10)(298.15 - 1\,490.75) = -34\,703\text{ J} \\ \Delta U &= \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P\,\Delta V \\ &= -34\,703 - (5 \times 10^5)(0.004958 - 0.02479) = -24\,788\text{ J} \end{aligned}$$

Para las dos etapas combinadas,

$$\begin{aligned} Q &= 24\,788 - 34\,703 = -9\,915\text{ J} \\ \Delta U &= 24\,788 - 24\,788 = 0 \\ W &= \Delta U - Q = 0 - (-9\,915) = 9\,915\text{ J} \end{aligned}$$

y como antes $$\Delta H = \Delta U = 0$$

Los cambios en las propiedades ΔU y ΔH que son calculados para el cambio dado en el estado son iguales para ambas trayectorias. Por otra parte, las respuestas a los incisos *a)* y *b)* demuestran que Q y W dependen de la trayectoria.

Ejemplo 2.10

Calcule los cambios que ocurren en la energía interna y en la entalpía cuando el aire cambia de un estado inicial de 40(°F) y 10(atm), donde su volumen molar es 36.49(pie)^3(lb mol)$^{-1}$, a un estado final de 140(°F) y 1 (atm). Suponga para el aire que PV/T es constante y que $C_V = 5$ y $C_P = 7$ (Btu)(lb mol)$^{-1}$(°F)$^{-1}$.

Solución 2.10

Ya que los cambios en la propiedad son independientes del proceso que los causa, los cálculos se pueden basar en un proceso de dos etapas y mecánicamente reversible, en el cual 1(lb mol) de aire es: *a*) enfriado a volumen constante para la presión final, y *b*) calentado a presión constante para la temperatura final. Las temperaturas absolutas están dadas en la escala Rankine:

$$T_1 = 40 + 459.67 = 499.67(\text{R}) \qquad T_2 = 140 + 459.67 = 599.67(\text{R})$$

Dado que $PV = kT$, la relación T/P es constante para la etapa *a*). Por lo tanto, la temperatura intermedia entre los dos pasos es:

$$T' = (499.67)(1/10) = 49.97(\text{R})$$

y los cambios de temperatura para las dos etapas son:

$$\Delta T_a = 49.97 - 499.67 = -449.70(\text{R})$$

$$\Delta T_b = 599.67 - 49.97 = 549.70(\text{R})$$

Para la etapa *a*), por las ecuaciones (2.18) y (2.15)

$$\Delta U_a = C_V\,\Delta T_a = (5)(-449.70) = -2\,248.5(\text{Btu})$$

$$\Delta H_a = \Delta U_a + V\,\Delta P_a$$

$$= -2\,248.5 + (36.49)(1-10)(2.7195) = -3\,141.6(\text{Btu})$$

El factor 2.7195 convierte el producto PV de (atm)(pie)^3, el cual es una unidad de energía a (Btu).

Para la etapa *b*), el volumen final del aire es:

$$V_2 = V_1\frac{P_1T_2}{P_2T_1} = 36.49\left(\frac{10}{1}\right)\left(\frac{599.67}{499.67}\right) = 437.93(\text{pies})^3$$

Por las ecuaciones (2.22) y (2.15),

$$\Delta H_b = C_P\,\Delta T_b = (7)(549.70) = 3\,847.9(\text{Btu})$$

$$\Delta U_b = \Delta H_b - P\,\Delta V_b$$

$$= 3\,847.9 - (1)(437.93 - 36.49)(2.7195) = 2\,756.2(\text{Btu})$$

Para las dos etapas juntas,

$$\Delta U = -2\,248.5 + 2\,756.2 = 507.7\ (\text{Btu})$$

$$\Delta H = -3\,141.6 + 3\,847.9 = 706.3\ (\text{Btu})$$

2.12 BALANCES DE MASA Y ENERGÍA PARA SISTEMAS ABIERTOS

Aunque en las secciones anteriores nos hemos concentrado en sistemas cerrados, los conceptos mencionados tienen un uso más extenso. Las leyes de conservación de masa y de energía se aplican a *todos* los procesos, ya sean sistemas abiertos o cerrados. De hecho, el sistema abierto incluye el sistema cerrado como caso especial. Por lo tanto, el resto de este capítulo se dedica al tratamiento de sistemas abiertos y al desarrollo de ecuaciones de aplicación más extensa.

Medidas de flujo

Los sistemas abiertos se caracterizan por corrientes que circulan; existen cuatro medidas de flujo comunes:

• Rapidez de flujo de masa, $\dot{m}$ • Rapidez de flujo molar, $\dot{n}$ • Rapidez de flujo volumétrico, q • Velocidad, u

Las medidas de flujo están correlacionadas:

$$\dot{m} = M\dot{n} \qquad \text{y} \qquad q = uA$$

donde M es la masa molar. En forma importante, la rapidez de flujo de masa y molar se relaciona con la velocidad:

$\dot{m} = uA\rho$ (2.24*a*)	$\dot{n} = uA\rho$ (2.24*b*)

El área A para el flujo es el área de sección transversal de un conducto, y ρ es la densidad específica o molar. Aunque la velocidad es una *cantidad vectorial,* su magnitud escalar u se utiliza en este caso como la rapidez promedio de una corriente en dirección normal con respecto a A. La rapidez de flujo de $\dot{m}$, $\dot{n}$, y q representa medidas de la cantidad por unidad de tiempo. La velocidad u es de una naturaleza muy diferente porque no sugiere la magnitud del flujo. Sin embargo, es un importante parámetro de diseño.

Ejemplo 2.11

El *n*-hexano líquido circula a una relación de $\dot{m} = 0.75$ kg s^{-1} en una tubería con diámetro interno de $D = 5$ cm. ¿Cuáles son los valores de q, $\dot{n}$ y u? ¿Cuáles serían estas cantidades para la misma $\dot{m}$ si $D = 2$ cm? Suponga que para el *n*-hexano líquido $\rho = 659$ kg m^{-3}.

Solución 2.11

Tenemos que $\quad q = \dot{m}\rho^{-1} \quad$ y $\quad \dot{n} = \dot{m}M^{-1}$

de donde

$$q = \frac{0.75 \text{ kg s}^{-1}}{659 \text{ kg m}^{-3}} = 0.00114 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\dot{n} = \frac{(0.75 \text{ kg s}^{-1})(10^3 \text{ g kg}^{-1})}{86.177 \text{ g mol}^{-1}} = 8.703 \text{ mol s}^{-1}$$

Dada $\dot{m}$, estas cantidades son independientes de D. No obstante, la velocidad depende del diámetro mediante $u = qA^{-1}$, donde para una sección transversal circular, $A = (\pi/4)D^2$. Para $D = 5$ cm,

$$A = \frac{\pi}{4}(5 \times 10^{-2} \text{ m})^2 = 0.00196 \text{ m}^2$$

de donde

$$u = \frac{0.00114 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}}{0.00196 \text{ m}^2} = 0.582 \text{ m s}^{-1}$$

De manera similar, para $D = 2$ cm,

$$A = 0.000314 \text{ m}^2 \qquad \text{y} \qquad u = \frac{0.00114}{0.000314} = 3.63 \text{ m s}^{-1}$$

Balance de masa para sistemas abiertos

La región del espacio que es identificada para el análisis de sistemas abiertos se llama *volumen de control*; se encuentra separada de sus alrededores mediante una *superficie de control.* El fluido dentro del volumen de control es el sistema termodinámico para el que se escriben los balances de masa y de energía. El volumen

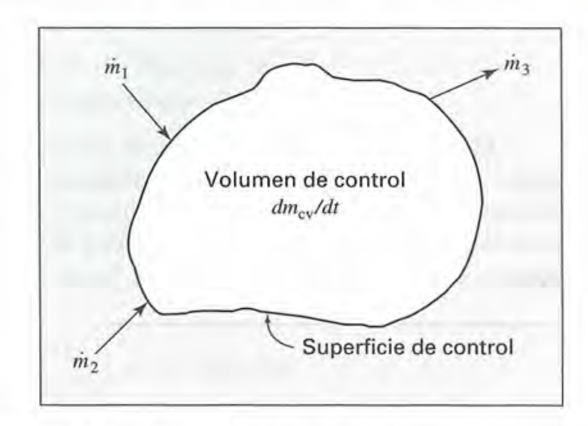


Figura 2.5: Representación esquemática de un volumen de control.

de control que se muestra en forma esquemática en la figura 2.5 está separado de sus alrededores por una superficie de control extensiva. Dos corrientes con relaciones de flujo $\dot{m}_1$ y $\dot{m}_2$ están dirigidas hacia el volumen de control, y una corriente con relación de flujo $\dot{m}_3$ está dirigida hacia afuera. Dado que la masa se conserva, la rapidez de cambio de la masa dentro del volumen de control, dm_{cv}/dt, es igual a la rapidez neta de flujo de masa en el interior del volumen de control. La convención es que el flujo es positivo cuando está dirigido hacia el volumen de control, y negativo cuando se dirige hacia afuera. El balance de masa se expresa en forma matemática por:

$$\boxed{\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{fs} = 0} \tag{2.25}$$

donde el segundo término para el volumen de control que se muestra en la figura 2.5 es:

$$\Delta(\dot{m})_{fs} = \dot{m}_3 - \dot{m}_1 - \dot{m}_2$$

El operador de diferencia "Δ" en este caso representa la diferencia entre los flujos de salida y entrada, y el subíndice "fs" indica que el término se aplica a todas las corrientes que circulan.

Cuando la relación de flujo de masa está dada por la ecuación (2.24a), la ecuación (2.25) se convierte en:

$$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\rho u A)_{fs} = 0 \tag{2.26}$$

De esta forma, la ecuación del balance de masa se llama *ecuación de continuidad*.

El proceso de flujo caracterizado como un *estado estacionario* es un caso especial e importante, en el cual las condiciones dentro del volumen de control no cambian con el tiempo. Por lo tanto el volumen de control contiene una masa constante de fluido y el primer término de *acumulación* de la ecuación (2.25) es cero, con lo que la ecuación (2.26) se reduce a:

$$\Delta(\rho u A)_{fs} = 0$$

El término "estado estacionario" no implica necesariamente que las relaciones de flujo sean constantes, sino sólo que el flujo de masa hacia dentro es exactamente igual al derrame de masa.

Cuando sólo hay una corriente que entra y una corriente que sale, la relación de flujo de masa es la misma para ambas corrientes; por esto,

$$\rho_2 u_2 A_2 - \rho_1 u_1 A_1 = 0$$

o
$$\dot{m} = \text{const} = \rho_2 u_2 A_2 = \rho_1 u_1 A_1$$

Dado que el volumen específico es el recíproco de la densidad,

$$\boxed{\dot{m} = \frac{u_1 A_1}{V_1} = \frac{u_2 A_2}{V_2} = \frac{uA}{V}} \tag{2.27}$$

Esta forma de la ecuación de continuidad es de uso frecuente.

El balance energético general

Ya que la energía se conserva, al igual que la masa, la rapidez de cambio de energía dentro del volumen de control es igual a la rapidez neta de transferencia de energía en el volumen de control. Las corrientes que circulan hacia dentro y hacia fuera del volumen de control se asocian con energía en sus formas interna, potencial y cinética, y todas contribuyen al cambio de energía del sistema. Cada unidad de masa de una corriente lleva consigo una energía total $U + \frac{1}{2}u^2 + zg$, donde u es la velocidad promedio de la corriente, z es su elevación sobre un nivel de referencia y g es la aceleración local de la gravedad. Así, cada corriente transporta energía en proporción de $(U + \frac{1}{2}u^2 + zg)\dot{m}$. Por lo tanto, la energía neta transportada *hacia adentro* del sistema por las corrientes que circulan es $-\Delta\left[\left(U + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}}$, donde el efecto del signo menos con "Δ" es hacer que el término se lea *entrada-salida.* La rapidez de acumulación de la energía dentro del volumen de control incluye esta cantidad además de la rapidez de transferencia de calor y la rapidez del trabajo:

$$\frac{d(mU)_{\text{cv}}}{dt} = -\Delta\left[\left(U + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} + \dot{Q} + \text{ razón de trabajo}$$

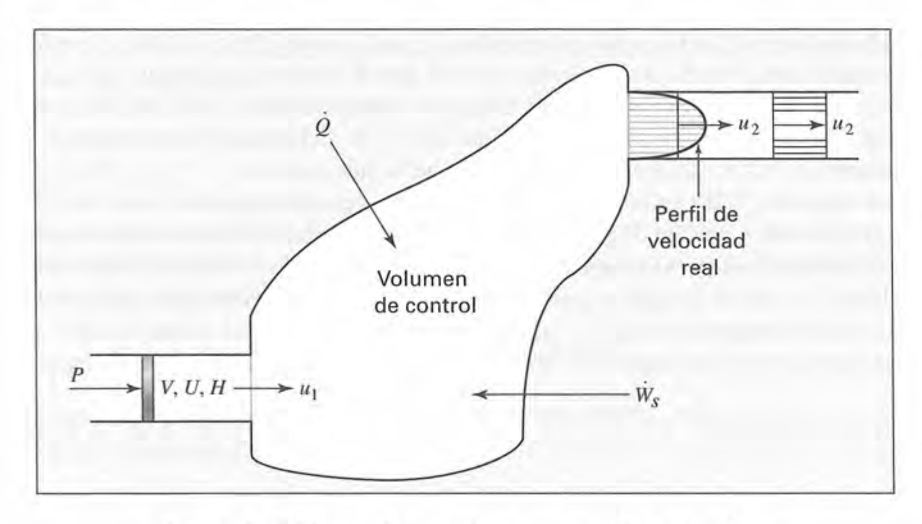


Figura 2.6: Volumen de control con una entrada y una salida.

La rapidez del trabajo puede incluir el trabajo de varias formas. Primero, el trabajo está asociado con el movimiento de las corrientes que circulan a través de las entradas y las salidas. El fluido en cualquier entrada

o salida tiene un conjunto de propiedades promedio, P, V, U, H, etc. Suponga que una masa unitaria de fluido con estas propiedades existe en una entrada o una salida, como se muestra en la figura 2.6 (en la entrada). Esta unidad de masa del fluido actúa sobre el fluido adicional, que aquí es sustituido por un pistón que ejerce presión constante P. El trabajo hecho por este pistón en movimiento, de la unidad de masa a través de la entrada es PV, y la rapidez de trabajo es $(PV)\dot{m}$. Dado que "Δ" denota la diferencia entre las cantidades de salida y de entrada, el trabajo neto realizado *en* el sistema cuando se consideran todas las secciones de entrada y de salida es $-\Delta[(PV)\dot{m}]_{\text{fs}}$.

Otra forma de trabajo es el señalado por la flecha en la figura 2.6 por la rapidez $\dot{W}_s$. Además, el trabajo se puede asociar con la expansión o la contracción del volumen de control y ahí se considera trabajo de agitación. Todas estas formas de trabajo están incluidas en un término de la rapidez representado por $\dot{W}$. La ecuación anterior ahora se puede escribir como:

$$\frac{d(mU)_{\text{cv}}}{dt} = -\Delta\left[\left(U + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} + \dot{Q} - \Delta[(PV)\dot{m}]_{\text{fs}} + \dot{W}$$

La combinación de términos de acuerdo con la definición de entalpía, $H = U + PV$, nos lleva a:

$$\frac{d(mU)_{\text{cv}}}{dt} = -\Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} + \dot{Q} + \dot{W}$$

lo que por lo regular se escribe como:

$$\boxed{\frac{d(mU)_{\text{cv}}}{dt} + \Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} = \dot{Q} + \dot{W}} \tag{2.28}$$

La velocidad u en los términos de energía cinética de los balances de energía es la magnitud media de la velocidad, como se define por la ecuación, $u = \dot{m}/\rho A$. Los fluidos que circulan en tuberías exhiben un perfil de velocidad, como se muestra en la figura 2.6, el cual se incrementa desde el valor cero en las paredes (la condición de no deslizamiento) hasta llegar a un máximo en el centro de la tubería. La energía cinética de un fluido en una tubería depende de su perfil de velocidad. Para el caso del flujo laminar, el perfil es de tipo parabólico, y la integración a través de la tubería muestra que el término de energía cinética debería ser en sentido estricto u^2. En un flujo turbulento completamente desarrollado, que es el caso más común en la práctica, la velocidad a través de la parte principal de la tubería no se aleja mucho de lo uniforme, y la expresión $u^2/2$, como se emplea en las ecuaciones de energía, es mucho más correcta.

Aunque la ecuación (2.28) es un balance de energía en general razonable, tiene sus limitaciones. En particular, refleja la suposición tácita de que el centro de masa del volumen de control es estacionario. De este modo, no se incluyen términos para el cambio de las energías cinética y potencial del fluido en el volumen de control. En realidad, para todas las aplicaciones de interés para los ingenieros químicos, la ecuación (2.28) es adecuada. Para muchas (aunque no todas las aplicaciones), los cambios en las energías cinética y potencial en las corrientes de flujo también son despreciables, y por esto la ecuación (2.28) se simplifica a:

$$\frac{d(mU)_{\text{cv}}}{dt} + \Delta(H\dot{m})_{\text{fs}} = \dot{Q} + \dot{W} \tag{2.29}$$

Ejemplo 2.12

Demuestre que la ecuación (2.29) se reduce a la ecuación (2.3) en el caso de un sistema cerrado.

Solución 2.12

El segundo término de la ecuación (2.29) se omite en la ausencia de corrientes de flujo, y por lo tanto la ecuación se multiplica por dt:

$$d(mU)_{\text{cv}} = \dot{Q}\,dt + \dot{W}\,dt$$

Integrando a través del tiempo dado:

$$\Delta(mU)_{\text{cv}} = \int_{t_1}^{t_2} \dot{Q}\,dt + \int_{t_1}^{t_2} \dot{W}\,dt$$

o

$$\Delta U^t = Q + W$$

Los términos Q y W se definen mediante integrales de la ecuación anterior.

La ecuación (2.29) se puede aplicar a una variedad de procesos de naturaleza transiente (fenómeno momentáneo que sucede en un sistema previo a lograr una condición de estado estacionario), como se muestra en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2.13

Se llena con gas un tanque vacío desde una línea a presión constante. ¿Cuál es la relación entre la entalpía del gas en la línea de entrada y la energía interna del gas en el tanque? Ignore la transferencia de calor entre el gas y el tanque.

Solución 2.13

El tanque con una sola entrada sirve como volumen de control. Debido a que no hay trabajo de expansión, de agitación o en la flecha, $\dot{W} = 0$. Si los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables, la ecuación (2.29) será:

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\dot{m}' = 0$$

donde la prima (′) identifica la corriente de entrada y se requiere el signo menos porque *se tiene* una corriente de entrada. El balance de masa es:

$$\dot{m}' = \frac{dm_{\text{tanque}}}{dt}$$

Al combinar los resultados de las dos ecuaciones de balance:

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\frac{dm_{\text{tanque}}}{dt} = 0$$

Multiplicando por dt e integrando a través del tiempo (observe que H' es constante) se obtiene:

$$\Delta(mU)_{\text{tanque}} - H'\Delta m_{\text{tanque}} = 0$$

De donde

$$m_2U_2 - m_1U_1 = H'\ (m_2 - m_1)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan condiciones inicial y final en el tanque. Debido a que la masa en el tanque es inicialmente cero, $m_1 = 0$; entonces,

$$U_2 = H'$$

un resultado que muestra que, en ausencia de transferencia de calor, la energía en el gas contenido en el tanque al final del proceso es igual a la entalpía del gas agregado.

Ejemplo 2.14

Un tanque aislado que calienta agua eléctricamente contiene 190 kg de agua líquida a 60 °C cuando ocurre una interrupción del suministro eléctrico. Si el agua se retira del tanque a una proporción estable de $\dot{m} = 0.2$ kg s^{-1}, ¿cuánto tiempo debe transcurrir para que la temperatura del agua en el tanque disminuya de 60 a 35 °C? Suponga que el agua fría entra en el tanque a 10 °C, y que las pérdidas de calor desde el tanque son despreciables. Para el agua líquida se supone que $C_V = C_P = C$ son independientes de T y P.

Solución 2.14

En este caso, $\dot{Q} = \dot{W} = 0$. Además, se supone una mezcla perfecta de los contenidos del tanque; esto implica que las propiedades del agua que deja el tanque son las mismas que las del agua en el tanque. Como la relación de flujo de masa hacia el interior del tanque es igual a la relación de flujo de masa hacia afuera, m_{CV} es constante; por otra parte, se pueden despreciar las diferencias entre las energías cinética y potencial de entrada y de salida. Por lo tanto, la ecuación (2.29) se escribe:

$$m\frac{dU}{dt} + \dot{m}(H - H_1) = 0$$

donde las cantidades que carecen de subíndices se refieren al contenido del tanque y H_1 es la entalpía específica del agua que entra en el tanque. Dado que $C_V = C_P = C$,

$$\frac{dU}{dt} = C\frac{dT}{dt} \qquad \text{y} \qquad H - H_1 = C(T - T_1)$$

El balance energético será en ese caso, después de una reordenación,

$$dt = -\frac{m}{\dot{m}}\frac{dT}{T - T_1}$$

Integrando desde $t = 0$ (donde $T = T_0$) en un tiempo arbitrario t se obtiene:

$$t = -\frac{m}{\dot{m}}\ln\left(\frac{T - T_1}{T_0 - T_1}\right)$$

Sustituyendo los valores numéricos en esta ecuación se obtiene, para las condiciones de este problema,

$$t = -\frac{190}{0.2}\ln\left(\frac{35-10}{60-10}\right) = 658.5 \text{ s}$$

Así, le toma cerca de 11 minutos a la temperatura del agua en el tanque disminuir de 60 a 35 °C.

Balances energéticos para los procesos de flujo en estado estacionario

Los procesos de flujo para los cuales el término de acumulación de la ecuación (2.28), $d(mU)_{\text{cv}}/dt$ es cero, se dice que ocurren en *estado estacionario*. Al igual que con el análisis del balance de masa, esto significa que la masa del sistema dentro del volumen de control es constante; también significa que no ocurre ningún cambio con el tiempo en las propiedades del fluido dentro del volumen de control ni en sus entradas ni salidas. No hay expansión del volumen de control bajo estas circunstancias. El único trabajo del proceso es el de la flecha y el balance energético general, de la ecuación (2.28), será:

$$\boxed{\Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} = \dot{Q} + \dot{W}_s} \tag{2.30}$$

Aunque el "estado estacionario" no implica necesariamente "flujo estable", la aplicación usual de esta ecuación es para procesos en estado estacionario y de flujo estable, ya que tales procesos representan el modelo industrial.[8]

Un resultado más especializado se obtiene cuando el volumen de control tiene sólo una entrada y una salida. Por lo tanto se aplica la misma relación de flujo de masa a ambas corrientes, y la ecuación (2.30) se reduce a:

$$\Delta\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m} = \dot{Q} + \dot{W}_s \tag{2.31}$$

donde el subíndice "fs" ha sido omitido en este caso simple y "Δ" denota el cambio de la entrada a la salida. Dividiendo entre $\dot{m}$ se obtiene:

$$\Delta\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right) = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}_s}{\dot{m}} = Q + W_s$$

o

$$\boxed{\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\,\Delta z = Q + W_s} \tag{2.32a}$$

Esta ecuación es la expresión matemática de la primera ley para un proceso en estado estacionario y flujo estable entre una entrada y una salida. Todos los términos representan energía por unidad de masa del fluido.

En todas las ecuaciones de balance energético escritas hasta ahora se supone que la unidad de energía es el joule, de acuerdo con el sistema de unidades SI. Para el sistema inglés de unidades de ingeniería, los

---

[8] Un ejemplo de un proceso de estado estacionario que no tiene flujo estable es un calentador de agua en el cual las variaciones en el caudal son compensadas exactamente con los cambios en la rapidez de transferencia de calor, de modo que las temperaturas permanezcan constantes en todas partes.

términos de las energías cinética y potencial, dondequiera que aparezcan, requieren la división entre la constante dimensional g_c (secciones 1.4 y 1.8). En este caso, por ejemplo, la ecuación (2.32*a*) se escribe:

$$\boxed{\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2g_c} + \frac{g}{g_c}\Delta z = Q + W_s} \tag{2.32b}$$

Aquí, la unidad habitual para ΔH y Q es el (Btu); la energía cinética, la energía potencial y el trabajo se expresan generalmente como (pie lb_f). Por lo tanto, el factor 778.16(pie lb_f)$(\text{Btu})^{-1}$ se debe utilizar con los términos apropiados para poner a todos en unidades convenientes en (pie lb_f) o en (Btu).

En muchas aplicaciones se omiten los términos de las energías cinética y potencial porque son despreciables en comparación con otros términos.[9] En estos casos las ecuaciones (2.32*a*) y (2.32*b*) se reducen a:

$$\Delta H = Q + W_s \tag{2.33}$$

Esta expresión de la primera ley para un proceso en estado estacionario y flujo estable es análoga a la ecuación (2.3) para un proceso sin flujo. Sin embargo, más que la energía interna, la entalpía es una propiedad termodinámica de gran importancia.

Calorímetro de flujo para mediciones de la entalpía

La aplicación de las ecuaciones (2.32) y (2.33) para la solución de problemas prácticos requiere de valores de entalpía. Porque H es una función de estado, sus valores dependen sólo de condiciones puntuales; una vez determinados pueden ser tabulados para el uso consecutivo cada vez que se tenga el mismo conjunto de condiciones. Con este fin, la ecuación (2.33) se puede aplicar a los procesos de laboratorio diseñados específicamente para medir la entalpía.

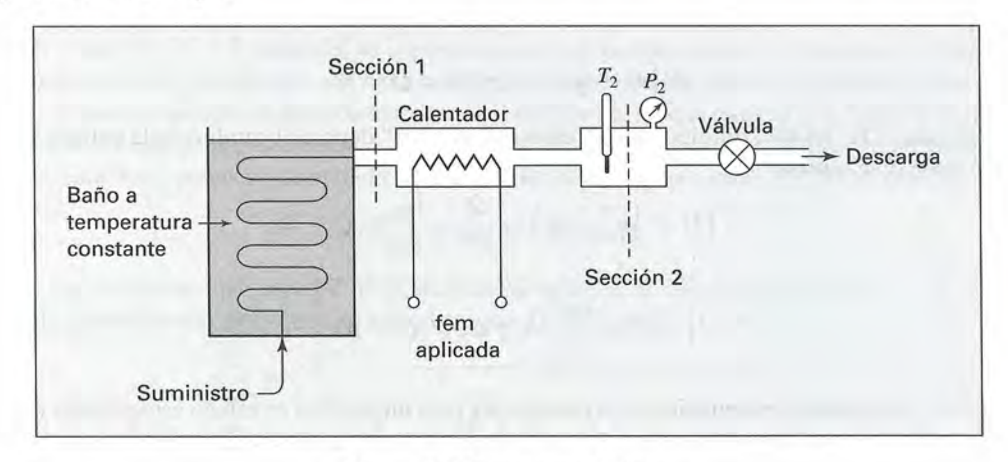


Figura 2.7: Calorímetro de flujo.

Un calorímetro de flujo simple se ilustra en forma esquemática en la figura 2.7. Su característica esencial es un calentador de resistencia eléctrica sumergido en un líquido que circula. El diseño proporciona para

[9] Las excepciones son las aplicaciones a las toberas, a los aparatos de medición, a los túneles de viento y a las estaciones hidroeléctricas.

velocidad y cambios de elevación mínimos de la sección 1 a la sección 2, haciendo despreciables los cambios en las energías cinética y potencial del fluido. Además, como no se hace trabajo en la flecha del sistema, la ecuación (2.33) se reduce a $\Delta H = H_2 - H_1 = Q$. La rapidez de transferencia de calor al fluido se determina por la resistencia del calentador y por la corriente que pasa a través de éste. En la práctica se necesita poner atención a un gran número de detalles, pero en principio la operación del calorímetro de flujo es simple. Las medidas del rendimiento térmico y la relación de flujo permiten el cálculo del cambio ΔH entre las secciones 1 y 2.

Como ejemplo, se determinan fácilmente las entalpías del H_2O como líquido y como vapor. El baño a temperatura constante se llena de una mezcla de hielo molido y agua para mantener una temperatura de 0 °C. Se suministra agua líquida al aparato y el serpentín que lleva el agua a través del baño a temperatura constante es lo suficientemente extenso, de modo que el líquido emerge a la temperatura del baño que es esencialmente de 0 °C. La temperatura y la presión en la sección 2 se miden con instrumentos adecuados. Los valores de la entalpía del H_2O para diversas condiciones en la sección 2 están dados por:

$$H_2 = H_1 + Q$$

donde Q es el calor agregado por unidad de masa del flujo de agua.

La presión varía en cada una de las experimentaciones, pero en el intervalo aquí encontrado tiene un efecto despreciable sobre la entalpía del agua que entra, y para propósitos prácticos H_1 es constante. Los valores absolutos de la entalpía, al igual que los valores absolutos de la energía interna son desconocidos. Por lo tanto, se le puede asignar a H_1 un valor arbitrario como *base* para los demás valores de la entalpía. Estableciendo $H_1 = 0$ para el agua líquida a 0 °C obtenemos:

$$H_2 = H_1 + Q = 0 + Q = Q$$

Los valores de la entalpía se pueden tabular para las temperaturas y presiones que existen en la sección 2, para una gran cantidad de mediciones. Además, las mediciones del volumen específico realizadas para estas mismas condiciones se pueden agregar a la tabla, junto con los valores correspondientes de la energía interna calculados por medio de la ecuación (2.11), $U = H - PV$. De esta manera, las tablas de propiedades termodinámicas se compilan sobre toda la gama útil de condiciones. El uso más extenso posible para esta tabulación es para el H_2O y se conoce como las *tablas de vapor*.[10]

La entalpía se puede tomar igual a cero para algunos otros estados del líquido a 0 °C. La elección es arbitraria. Las ecuaciones termodinámicas, tales como las ecuaciones (2.32) y (2.33) se aplican a los *cambios* de estado, para los cuales las *diferencias* de entalpía son independientes de la localización del punto cero. Sin embargo, una vez que se elige un punto cero arbitrario para la entalpía, no se puede hacer una elección arbitraria para la energía interna, debido a que los valores de la energía interna pueden calcularse a partir de los de la entalpía mediante la ecuación (2.11).

Ejemplo 2.15

Para el calorímetro de flujo recién analizado se toman los siguientes datos con el agua como líquido de prueba:

Relación de flujo = 4.15 g s^{-1} $t_1 = 0$ °C $t_2 = 300$ °C $P_2 = 3$ bar

[10] Las tablas de vapor se dan en el apéndice F. Las tablas para otras sustancias se encuentran en la literatura. Un análisis de compilaciones de las propiedades termodinámicas aparece en el capítulo 6.

Rapidez de adición de calor desde el calentador de resistencia = 12 740 W

El agua se evapora totalmente en el proceso. Calcule la entalpía del vapor a 300 °C y 3 bar, considerando $H = 0$ para el agua líquida a 0 °C.

Solución 2.15

Si Δz y Δu^2 son despreciables, y si W_S y H_1 son cero, entonces $H_2 = Q$, y

$$H_2 = \frac{12\,740 \text{ J s}^{-1}}{4.15 \text{ g s}^{-1}} = 3\,070 \text{ J g}^{-1}$$

Ejemplo 2.16

Se introduce aire a 1 bar y 25 °C a un compresor a baja velocidad, se descarga a 3 bar y entra en una tobera en la cual se expande a una velocidad final de 600 m s^{-1} a las condiciones iniciales de presión y temperatura. Si el trabajo de compresión es de 240 kJ por kg de aire, ¿cuánto calor debe eliminarse durante la compresión?

Solución 2.16

Dado que el aire regresa a sus condiciones iniciales de T y P, el proceso total no produce ningún cambio en la entalpía del aire. Por otra parte, el cambio en la energía potencial del aire se supone que es insignificante. Ignorando también la energía cinética inicial del aire, escribimos la ecuación (2.32a) como:

$$Q = \frac{u_2^2}{2} - W_s$$

El término de energía cinética se evalúa de la siguiente forma:

$$\frac{1}{2}u_2^2 = \frac{1}{2}\left(600\,\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)^2 = 180\,000\,\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}$$
$$= 180\,000\,\frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}\cdot\frac{\text{kg}}{\text{kg}} = 180\,000 \text{ N m kg}^{-1} = 180 \text{ kJ kg}^{-1}$$

En tal caso $$Q = 180 - 240 = -60 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Se deben eliminar 60 kJ de calor por kilogramo de aire comprimido.

Ejemplo 2.17

Se bombea agua a 200(0 °F) de un tanque de almacenaje en la proporción de 50(gal)(min)$^{-1}$. El motor de la bomba suministra trabajo con un valor de 2(hp). El agua pasa a través de un intercambiador de calor, proporcionando calor a una proporción de 40 000(Btu)(min)$^{-1}$, y se entrega a un segundo tanque de almacenaje a una elevación de 50(pies) sobre el primer tanque. ¿Cuál es la temperatura del agua entregada al segundo tanque?

Solución 2.17

Éste es un proceso en estado estacionario y flujo estable para el que se aplica la ecuación (2.32*b*). Las velocidades inicial y final del agua en los tanques de almacenaje son insignificantes, y se puede omitir el término $\Delta u^2/2g_c$. Los términos restantes se expresan en unidades de $(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$ mediante el uso de factores de conversión apropiados. A 200(°F) la densidad del agua es 60.1 $(\text{lb}_m)(\text{pie})^{-3}$, y $1(\text{pie})^3$ es equivalente a 7.48(gal); así, la rapidez de flujo de masa es:

$$(50)(60.1/7.48) = 402(\text{lb}_m)(\text{min})^{-1}$$

De donde

$$Q = -40\,000/402 = -99.50(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Dado que 1 (hp) es equivalente a 42.41 $(\text{Btu})(\text{min})^{-1}$, el trabajo en la flecha es:

$$W_s = (2)(42.41)/(402) = 0.21(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Si el valor local de g se toma como el valor estándar, $32.174(\text{pie})(\text{s})^{-2}$, el término de la energía potencial se convierte en:

$$\frac{g}{g_c}\Delta z = \frac{32.174(\text{pie})(\text{s})^{-2}}{32.174(\text{lb}_m)(\text{pie})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}} \cdot \frac{50(\text{pie})}{778.16(\text{pie lb}_f)(\text{Btu})^{-1}}$$
$$= 0.06(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

La ecuación (2.32*b*) ahora produce ΔH:

$$\Delta H = Q + W_s - \frac{g}{g_c}\Delta z = -99.50 + 0.21 - 0.06 = -99.35(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

El valor en la tabla de vapor para la entalpía del agua líquida a 200(°F) es:

$$H_1 = 168.09\ (\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

De esta forma,

$$\Delta H = H_2 - H_1 = H_2 - 168.09 = -99.35$$

y

$$H_2 = 168.09 - 99.35 = 68.74\ (\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

La temperatura que el agua tiene a esta entalpía se encuentra en las tablas de vapor:

$$t = 100.74(°\text{F})$$

En este ejemplo W_s y $(g/g_c)\Delta z$ son pequeños en comparación con Q, y para fines prácticos se pueden despreciar.

PROBLEMAS

2.1. Un recipiente no conductor lleno con 25 kg de agua a 20 °C tiene un agitador, el cual se mueve debido a la acción de la gravedad sobre una pesa con masa de 35 kg. La pesa cae lentamente a una distancia de 5 m accionando el agitador. Suponiendo que todo el trabajo hecho en la pesa se transfiere al agua y que la aceleración local de la gravedad es 9.8 m s^{-2}, determine:

a) La cantidad de trabajo realizado en el agua.
b) El cambio en la energía interna del agua.
c) La temperatura final del agua, para la cual $C_P = 4.18$ kJ kg^{-1} $°C^{-1}$.
d) La cantidad de calor que debe extraerse del agua para que regrese a su temperatura inicial.
e) El cambio en la energía total del universo debido a: 1) el proceso de bajar el peso, 2) el proceso de enfriamiento del agua para que regrese a su temperatura inicial, y 3) ambos procesos juntos.

2.2. Trabaje de nuevo con el problema 2.1 para un recipiente aislado que cambia de temperatura junto con el agua, y que tiene una capacidad térmica equivalente a 5 kg de agua. Trabaje el problema con:

a) El agua y el recipiente como el sistema; *b*) considere sólo al agua como el sistema.

2.3. Un huevo, inicialmente en reposo, se deja caer sobre una superficie de concreto y se rompe. Si se considera al huevo como el sistema,

a) ¿Cuál es el signo de W?
b) ¿Cuál es el signo de ΔE_P?
c) ¿A qué es igual ΔE_K?
d) ¿A qué es igual ΔU^t?
e) ¿Cuál es el signo de Q?

Al configurar este proceso, suponga que pasa el tiempo suficiente para que el huevo roto regrese a su temperatura inicial. ¿Cuál es el origen de la transferencia de calor del inciso *e*)?

2.4. Un motor eléctrico bajo carga fija toma 9.7 amper a 110 volts, liberando 1.25(hp) de energía mecánica. ¿Cuál es la intensidad de transferencia de calor desde el motor en kW?

2.5. Un mol de gas en un sistema cerrado se somete a un ciclo termodinámico de cuatro etapas. Use la información que se proporciona en la tabla siguiente para determinar los valores numéricos de las cantidades faltantes, es decir, “complete los espacios en blanco”.

Paso	$\Delta U^t/J$	Q/J	W/J
12	–200	?	–6 000
23	?	–3 800	?
34	?	–800	300
41	4 700	?	?
12 341	?	?	–1 400

2.6. Explique la factibilidad de enfriar su cocina durante el verano abriendo la puerta de un refrigerador accionado eléctricamente.

2.7. Un laboratorio de renombre reporta coordenadas del punto cuádruple de 10.2 Mbar y 24.1 °C para el equilibrio en las cuatro fases de las formas alotrópicas sólidas del exótico producto químico β-miasmone. Evalúe la afirmación.

2.8. Un sistema cerrado sin reacción química contiene a las especies 1 y 2 en equilibrio vapor/líquido. La especie 2 es un gas muy ligero, esencialmente insoluble en la fase líquida. La fase vapor contiene ambas especies. Se agregan algunas moles adicionales de la especie 2 al sistema, el cual regresa a su T y P iniciales. Como resultado del proceso, ¿el número total de moles del líquido se incrementa, disminuye o no cambia?

2.9. Un sistema compuesto por cloroformo, 1,4-dioxano y etanol existe como un sistema de dos fases vapor/líquido a 50 °C y 55 kPa. Se encuentra que después de agregar cierta cantidad de etanol puro, el sistema regresa al equilibrio de dos fases a su T y P iniciales. ¿En qué aspecto el sistema cambia? ¿En qué aspecto no cambia?

2.10. Para el sistema descrito en el problema 2.9:

a) ¿Cuántas variables de la regla de la fase, además de T y P, se deben seleccionar para fijar las composiciones de ambas fases?

b) Si la temperatura y la presión siguen siendo las mismas, ¿puede la composición *global* del sistema cambiar (por la adición o eliminación de materia) sin afectar las composiciones de las fases líquida y vapor?

2.11. Un tanque que contiene 20 kg de agua a 20 °C cuenta con un agitador que proporciona trabajo al agua a la intensidad de 0.25 kW. ¿Cuánto tiempo transcurre para incrementar la temperatura del agua a 30 °C si no hay pérdida de calor desde el agua? Para el agua, $C_P = 4.18$ kJ kg^{-1} °C^{-1}.

2.12. Se agrega a un sistema cerrado 7.5 kJ de calor a medida que su energía interna disminuye 12 kJ. ¿Cuánta energía se transfiere como trabajo? Para un proceso que ocasiona el mismo cambio de estado pero cuyo trabajo es cero, ¿cuánto calor se transfiere?

2.13. Un bloque de acero fundido de 2 kg tiene una temperatura inicial de 500 °C. En un tanque de 5 kg de acero perfectamente aislado se tienen 40 kg de agua a 25 °C. Se sumerge el bloque en el agua y se permite al sistema llegar al equilibrio. ¿Cuál es la temperatura final? Ignore cualquier efecto de expansión o contracción y suponga constantes el calor específico del agua que es de 4.18 kJ kg^{-1} K^{-1} y del acero 0.50 kJ kg^{-1} K^{-1}.

2.14. Un fluido incompresible (ρ = constante) está contenido en un cilindro aislado con un pistón sin fricción hecho a la medida. ¿Puede transferirse energía al fluido en forma de trabajo? ¿Cuál es el cambio en la energía interna del fluido cuando la presión aumenta de P_1 a P_2?

2.15. Un kg de agua líquida a 25 °C:

a) Experimenta un aumento en la temperatura de 1 K. ¿Cuánto es ΔU^t, en kJ?

b) Experimenta un cambio en la elevación Δz. El cambio en la energía potencial ΔE_P es igual a la que presenta ΔU^t para el inciso *a*). ¿Cuánto es Δz en metros?

c) Se acelera desde el reposo hasta la velocidad final u. El cambio en la energía cinética ΔE_K es igual al que presenta ΔU^t en el inciso *a*). ¿Cuánto es u, en m s^{-1}?

Compare y analice los resultados de estos tres incisos.

2.16. Un motor eléctrico funciona "caliente" en servicio, debido a sus irreversibilidades internas. Se sugiere que la pérdida de energía asociada sea minimizada por el aislamiento térmico del armazón del motor. Realice un comentario crítico con respecto a esta sugerencia.

2.17. Una hidroturbina funciona con una carga de 50 m de agua. Los conductos de entrada y salida tienen 2 m de diámetro. Estime la potencia mecánica desarrollada por la turbina para una velocidad de salida de 5 m s^{-1}.

2.18. El agua líquida a 180 °C y 1 002.7 kPa tiene una energía interna (en una escala arbitraria) de 762.0 kJ kg^{-1} y un volumen específico de 1.128 cm^3 g^{-1}.

a) ¿Cuál es su entalpía?

b) El agua se hace llegar al estado de vapor a 300 °C y 1 500 kPa, donde su energía interna es 2784.4 kJ kg^{-1} y su volumen específico es 169.7 cm^3 g^{-1}. Calcule ΔU y ΔH para el proceso.

2.19. Un cuerpo sólido con temperatura inicial T_0 se sumerge en un baño de agua a la temperatura inicial T_{w_0}. Se transfiere calor del sólido al agua en proporción $\dot{Q} = K \cdot (T_w - T)$, donde K es una constante T_w y T son los valores *instantáneos* de las temperaturas del agua y del sólido. Desarrolle una expresión para T en función del tiempo τ. Compruebe su resultado para los casos límites, $\tau = 0$ y $\tau = \infty$. Ignore los efectos de la expansión o contracción y suponga constante el calor específico tanto para el agua como para el sólido.

2.20. Observe una lista de operaciones unitarias comunes:

a) Intercambiador de calor de una sola tubería; *b*) intercambiador de calor de doble tubería; *c*) bomba; *d*) compresor de gas; *e*) turbina de gas; *f*) válvula reguladora, y *g*) tobera.

Desarrolle una forma simplificada del balance energético general en estado estacionario más apropiado para cada operación. Indique y justifique de manera cuidadosa cualquier suposición que haga.

2.21. El número de Reynolds, Re, es un grupo adimensional que caracteriza la intensidad de un flujo. Para Re grandes, un flujo es turbulento; para Re pequeños, es laminar. Para el flujo en la tubería, Re $\equiv u\rho D/\mu$, donde D es el diámetro de la tubería y μ es la viscosidad dinámica.

a) Si D y μ están fijos, ¿cuál es el efecto al aumentar la relación de flujo de masa $\dot{m}$ en Re?

b) Si $\dot{m}$ y μ están fijos, ¿cuál es el efecto sobre Re al aumentar D?

2.22. Un líquido incompresible (ρ = constante) fluye de manera estable a través de un conducto de sección transversal circular con diámetro en aumento. En el punto 1, el diámetro es de 2.5 cm y la velocidad es 2 m s^{-1}; en el punto 2, el diámetro es de 5 cm.

a) ¿Cuál es la velocidad en el punto 2?
b) ¿Cuál es el cambio en la energía cinética (J kg^{-1}) del fluido entre los puntos 1 y 2?

2.23. Se produce una corriente de agua caliente en un proceso de mezcla de flujo estable al combinar 1.0 kg s^{-1} de agua fría a 25 °C con 0.8 kg s^{-1} de agua caliente a 75 °C. Durante la mezcla se pierde calor hacia los alrededores en proporción de 30 kJ s^{-1}. ¿Cuál es la temperatura de la corriente de agua caliente? Suponga que el calor específico del agua es constante e igual a 4.18 kJ kg^{-1} K^{-1}.

2.24. Imagine que está saliendo gas de un tanque. Ignore la transferencia de calor entre el gas y el tanque y demuestre que los balances energéticos y de masa producen la ecuación diferencial:

$$\frac{dU}{H' - U} = \frac{dm}{m}$$

En este caso, U y m se refieren al gas restante en el tanque; H' es la entalpía específica del gas que abandona el tanque. ¿Bajo qué condiciones se supone que $H' = H$?

2.25. Fluye agua a 28 °C en una tubería horizontal recta, en la cual no hay intercambio de calor o de trabajo con los alrededores. Su velocidad es de 14 m s^{-1} en una tubería con diámetro interno de 2.5 cm hasta que fluye a una sección donde el diámetro de la tubería aumenta repentinamente. ¿Cuál es el cambio en la temperatura del agua si el diámetro corriente abajo es de 3.8 cm? ¿Si el diámetro es de 7.5 cm? ¿Cuál es el máximo cambio de temperatura para un alargamiento de la tubería?

2.26. Se comprimen cincuenta(50) kmol por hora de aire de $P_1 = 1.2$ bar a $P_2 = 6.0$ bar en un compresor con flujo estable. La potencia mecánica transmitida es de 98.8 kW. Las temperaturas y las velocidades son:

$$T_1 = 300 \text{ K} \qquad T_2 = 520 \text{ K}$$
$$u_1 = 10 \text{ m s}^{-1} \qquad u_2 = 3.5 \text{ m s}^{-1}$$

Calcule la rapidez de transferencia de calor del compresor. Suponga para el aire que $C_P = \frac{7}{2}R$, y que la entalpía es independiente de la presión.

2.27. Circula nitrógeno en estado estacionario a través de una tubería horizontal, aislada con un diámetro interior de 1.5 (pulg.). Debido al flujo por una válvula parcialmente abierta se produce un descenso en la presión. Antes de la válvula la presión es de 100(psia), la temperatura es de 120(°F) y la velocidad promedio es de 20(pie)$(s)^{-1}$. Si la presión a la salida de la válvula es de 20(psia), ¿cuál es la temperatura? Suponga que para el nitrógeno PV/T es constante, $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$. (Los valores de R están dados en el apéndice A.)

2.28. Circula agua a través de un serpentín horizontal que es calentado desde el exterior mediante gases de combustión de alta temperatura. Mientras pasa a través del serpentín el agua cambia del estado líquido a 200 kPa y 80 °C a vapor a 100 kPa y 125 °C. La velocidad de entrada es de 3 m s^{-1} y su velocidad de salida es de 200 m s^{-1}. Determine el calor transferido por unidad de masa de agua a través del serpentín. Las entalpías de las corrientes de entrada y salida son:

Entrada: 334.9 kJ kg^{-1}; salida: 2 726.5 kJ kg^{-1}

2.29. Circula vapor en estado estacionario a través de una tobera convergente aislada, de 25 cm de largo y un diámetro de entrada de 5 cm. En la entrada de la tobera (estado 1), la temperatura y la presión son 325 °C y 700 kPa, y la velocidad es de 30 m s^{-1}. En la salida de la tobera (estado 2), la temperatura y la presión del vapor son 240 °C y 350 kPa. Los valores de sus propiedades son:

$H_1 = 3\ 112.5$ kJ kg^{-1} $\qquad V_1 = 388.61$ cm^3 g^{-1}

$H_2 = 2\ 945.7$ kJ kg^{-1} $\qquad V_2 = 667.75$ cm^3 g^{-1}

¿Cuál es la velocidad del vapor en la salida de la tobera?, y ¿cuál es el diámetro de salida?

2.30. Considere a $C_V = 20.8$ y $C_P = 29.1$ J mol^{-1} $°C^{-1}$ para el nitrógeno gaseoso:

a) Tres moles de nitrógeno a 30 °C, contenidas en un recipiente rígido, se calientan a 250 °C. ¿Cuánto calor se requiere si el recipiente tiene una capacidad calorífica insignificante? Si el recipiente pesa 100 kg y tiene una capacidad calorífica de 0.5 kJ kg^{-1} $°C^{-1}$, ¿cuánto calor se requiere?

b) Cuatro moles de nitrógeno a 200 °C están contenidas en una combinación de pistón/cilindro. ¿Cuánto calor debe extraerse de este sistema, que se mantiene a presión constante, para enfriarlo a 40 °C si la capacidad calorífica del pistón y del cilindro se desprecia?

2.31. Considere a $C_V = 5$ y $C_P = 7$(Btu)(lb mol)$^{-1}$(°F)$^{-1}$ para el nitrógeno gaseoso:

a) Tres libras mol de nitrógeno a 70(°F), contenidas en un recipiente rígido, se calientan a 350(°F). ¿Cuánto calor se requiere si el recipiente tiene una capacidad calorífica insignificante? Si el recipiente pesa 200(lb_m) y tiene una capacidad calorífica de 0.12(Btu)(lb_m)$^{-1}$(°F)$^{-1}$, ¿cuánto calor se necesita?

b) Cuatro libras mol de nitrógeno a 400(°F) están contenidas en una combinación de pistón/cilindro. ¿Cuánto calor debe extraerse de este sistema, que se mantiene a presión constante, para enfriarlo a 150(°F) si se desprecia la capacidad calorífica del pistón y del cilindro?

2.32. Encuentre la ecuación para el trabajo de una compresión isotérmica reversible de 1 mol de gas en una combinación de pistón/cilindro si el volumen molar del gas está dado por

$$V = \frac{RT}{P} + b$$

donde b y R son constantes positivas.

2.33. Vapor a 200(psia) y 600(°F) [estado 1] entra en una turbina a través de una tubería de 3 pulgadas de diámetro con una velocidad de 10(pie)(s)$^{-1}$. La descarga desde la turbina se efectúa a través de una tubería de 10 pulgadas de diámetro y está a 5(psia) y 200(°F) [estado 2]. ¿Cuál es la potencia de salida de la turbina?

$H_1 = 1\ 322.6$(Btu)(lb_m)$^{-1}$ $\qquad V_1 = 3.058$(pie)^3(lb_m)$^{-1}$

$H_2 = 1\ 148.6$(Btu)(lb_m)$^{-1}$ $\qquad V_2 = 78.14$(pie)^3(lb_m)$^{-1}$

2.34. Dióxido de carbono entra a un compresor que se enfría con agua en las condiciones $P_1 = 15$(psia) y $T_1 = 50$(°F), y descarga en las condiciones $P_2 = 520$(psia) y $T_2 = 200$(°F). El CO_2 que entra, circula a través de una tubería de 4 pulgadas de diámetro con una velocidad de 20(pie)(s)$^{-1}$, y se descarga a través de una tubería de 1 pulgada de diámetro. El trabajo de flecha que se proporciona al compresor es de 5 360(Btu)(mol)$^{-1}$. ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor desde el compresor en (Btu)(hr)$^{-1}$?

$H_1 = 307(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$ $\qquad$ $V_1 = 9.25(\text{pie})^3(\text{lb}_\text{m})^{-1}$

$H_2 = 330(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$ $\qquad$ $V_2 = 0.28(\text{pie})^3(\text{lb}_\text{m})^{-1}$

2.35. Demuestre que W y Q para un proceso *arbitrario* sin flujo, mecánicamente reversible, están dados por:

$$W = \int V\,dP - \Delta(PV) \qquad\qquad Q = \Delta H - \int V\,dP$$

2.36. Un kilogramo de aire se calienta en forma reversible a presión constante de un estado inicial de 300 K y 1 bar hasta el triple de su volumen. Calcule W, Q, ΔU y ΔH para el proceso. Suponga para el aire que $PV/T = 83.14$ bar cm^3 mol^{-1} K^{-1} y $C_P = 29$ J mol^{-1} K^{-1}.

2.37. Las condiciones de un gas cambian en un proceso de flujo estable de 20 °C y 1 000 kPa a 60 °C y 100 kPa. Diseñe un proceso reversible sin flujo (cualquier número de etapas) para lograr este cambio de estado y, con base en 1 mol de gas, calcule ΔU y ΔH para el proceso. Asuma para el gas que PV/T es constante, $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$.

2.38. *a*) Un fluido incompresible (con ρ = constante) circula a través de una tubería con un área de sección transversal constante. Si el flujo es estable, demuestre que la velocidad u y la relación de flujo volumétrico q son constantes.

b) Una corriente de gas químicamente reactivo fluye de manera estable a través de una tubería con área de sección transversal fija. La temperatura y la presión varían con la longitud de la tubería. ¿Cuál de las siguientes cantidades son necesariamente constantes: $\dot{m}$, $\dot{n}$, q, u?

2.39. El *balance de la energía mecánica* proporciona un fundamento para calcular la caída de presión que resulta de la fricción en el flujo del fluido. Para un flujo estable de un fluido incompresible en una tubería horizontal de área de sección transversal fija, puede establecerse que:

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} + \frac{2}{D} f_F \rho u^2 = 0$$

donde f_F es el *factor de fricción de Fanning*. Churchill[11] proporciona la siguiente expresión para f_F que corresponde al flujo con turbulencia:

$$f_F = 0.3305 \left\{ \ln \left[0.27 \frac{\epsilon}{D} + \left(\frac{7}{\text{Re}} \right)^{0.9} \right] \right\}^{-2}$$

[11] *AIChE J.*, vol. 19, pp. 375-376, 1973.

Aquí, Re es el número de Reynolds (véase el problema 2.21) y ϵ/D es la aspereza adimensional de la tubería. Se obtiene flujo turbulento para Re > 3 000.

Considere el flujo del agua en estado líquido a 25 °C. Para cada uno de los conjuntos de condiciones dados a continuación, determine $\dot{m}$ (en kg s^{-1}), y $\Delta P/\Delta L$ (en kPa m^{-1}). Suponga que $\epsilon/D = 0.0001$. Para el agua líquida a 25 °C, $\rho = 996$ kg m^{-3} y $\mu = 9.0 \times 10^{-4}$ kg m^{-1} s^{-1}. Verifique si el flujo tiene turbulencia.

a) $D = 2$ cm, $u = 1$ m s^{-1}
b) $D = 5$ cm, $u = 1$ m s^{-1}
c) $D = 2$ cm, $u = 5$ m s^{-1}
d) $D = 5$ cm, $u = 5$ m s^{-1}

2.40. Un sistema de propano y *n*-butano existe en un equilibrio de dos fases vapor/líquido a 10 bar y 323 K. La fracción molar del propano es aproximadamente 0.67 en la fase vapor y alrededor de 0.40 en la fase líquida. Se agrega propano puro adicional al sistema, que de nuevo lleva al equilibrio a las mismas T y P con ambas fases, líquida y de vapor aún presentes. ¿Cuál es el efecto de agregar el propano sobre las fracciones molares de propano en las fases líquida y de vapor?

2.41. Seis especies químicas se encuentran presentes en cantidades significativas en un sistema de fraccionamiento de petróleo: metano, etano, propano, isobutano, *n*-butano y *n*-pentano. Una mezcla de estas especies existe en equilibrio vapor/líquido en un recipiente cerrado. ¿De cuántas variables de la regla de fase dependen las composiciones de las fases además de T y P?

Si T y P permanecen iguales, ¿existe alguna manera de que la composición del contenido total del recipiente pueda modificarse (agregando o eliminando material) sin afectar las composiciones de las fases?

2.42. Se introduce etileno a una turbina a 10 bar y 450 K, y se vacía a 1 (atm) y 325 K. Para $\dot{m} = 4.5$ kg s^{-1}, determine el costo C de la turbina. Establezca las suposiciones que considere necesarias.

Datos: $H_1 = 761.1$ $\quad H_2 = 536.9$ kJ kg^{-1} $\quad C/\$ = (15\,200)(|\dot{W}|/\text{kW})^{0.573}$

2.43. Para incrementar la temperatura de una casa, la calefacción debe modelarse como un sistema abierto, ya que la expansión del aire doméstico a presión constante produce una fuga de aire hacia los exteriores. Suponiendo que las propiedades molares del aire que abandona la casa sean las mismas que las que corresponden al aire en el hogar, demuestre que los balances molar y de energía producen la siguiente ecuación diferencial:

$$\dot{Q} = -PV\frac{dn}{dt} + n\frac{dU}{dt}$$

Aquí, $\dot{Q}$ es la rapidez de transferencia de calor para el aire en la casa, y t es el tiempo. Las cantidades P, V, n y U se refieren al aire dentro de la casa.

2.44. *a*) El agua fluye a través de la boquilla de una manguera de jardín. Encuentre una expresión para $\dot{m}$ en términos de la presión de la línea P_1, la presión ambiental P_2, el diámetro interno de la

manguera D_1 y el diámetro de la boquilla de salida D_2. Suponga que se tiene un flujo estable, así como operación isotérmica y adiabática. Para el agua líquida modelada como un fluido incompresible, $H_2 - H_1 = (P_2 - P_1)/\rho$ para una temperatura constante.

b) De hecho, el flujo no puede ser realmente isotérmico: esperamos que $T_2 > T_1$, obedeciendo a la fricción del fluido. Por lo tanto, $H_2 - H_1 = C(T_2 - T_1) + (P_2 - P_1)/\rho$, donde C es el calor específico del agua. De modo direccional, ¿de qué forma la incorporación del cambio de temperatura podría afectar el valor de $\dot{m}$ como fue calculado en el inciso *a*)?

Capítulo 3

Propiedades volumétricas de fluidos puros

Las cantidades de trabajo y calor que se necesitan para llevar a cabo procesos industriales se calculan a partir del conocimiento de propiedades termodinámicas, tales como la energía interna y la entalpía. Para los fluidos, esas propiedades con frecuencia son evaluadas a partir de medidas del volumen molar como una función de la temperatura y la presión, y proporcionan relaciones de presión/volumen/temperatura (*PVT*), las cuales se expresan en forma matemática como *ecuaciones de estado.* La ecuación menos compleja, $PV = RT$, proporciona el modelo realista más simple del comportamiento de un fluido. Además las ecuaciones de estado sirven para la medición de los fluidos y la dimensión de recipientes y tuberías.

En este capítulo se describe, en primer lugar, la naturaleza general del comportamiento *PVT* de fluidos puros; de ahí, se continúa con un tratamiento detallado del gas ideal; a continuación, la atención se enfoca en ecuaciones de estado más realistas, que proporcionan los fundamentos para la descripción cuantitativa del comportamiento de los fluidos reales; por último, se presentan las *correlaciones generalizadas* que permiten la predicción del comportamiento *PVT* de fluidos, de los cuales no se tiene información experimental.

3.1 COMPORTAMIENTO *PVT* DE SUSTANCIAS PURAS

Las líneas 1-2 y 2-*C* de la figura 3.1 representan las condiciones de presión y temperatura de una sustancia pura en donde existen las fases líquida y sólida en equilibrio con una fase de vapor. Estas líneas de *presión de vapor* en función de temperatura caracterizan las relaciones de equilibrio sólido/vapor (línea 1-2) y líquido/vapor (línea 2-*C*). La relación de equilibrio sólido/líquido está representada en la línea 2-3. Las tres líneas despliegan las condiciones de *P* y *T*, en las cuales es posible coexistir en dos fases y separa en el diagrama las regiones de una sola fase. Así, la línea 1-2, la *curva de sublimación*, separa las regiones de sólido y de gas; la línea 2-3, la *curva de fusión*, separa las regiones de sólido y líquido; la línea 2-*C*, la *curva de vaporización*, separa las regiones de líquido y de gas. El punto *C* se conoce como el *punto crítico*; sus coordenadas P_c y T_c corresponden a la presión y temperatura más altas a las cuales se observa que una especie química pura existe en equilibrio vapor/líquido. Las tres líneas se encuentran en el *punto triple*, donde las tres fases coexisten en equilibrio. De acuerdo con la regla de la fase, ecuación (2.7), el punto triple es invariante ($F = 0$). Si el sistema existe a lo largo de cualquiera de las líneas de dos fases de la figura 3.1, éste es univariante ($F = 1$), mientras que en las regiones de una sola fase es divariante ($F = 2$).

Es posible representar los cambios de estado mediante líneas en el diagrama *PT*: un cambio isotérmico por una línea vertical y un cambio isobárico por una línea horizontal. Cuando una línea así cruza una frontera de fase, se presenta un cambio súbito en las propiedades del fluido a T y P constantes; por ejemplo, la vaporización para la transición de líquido a vapor.

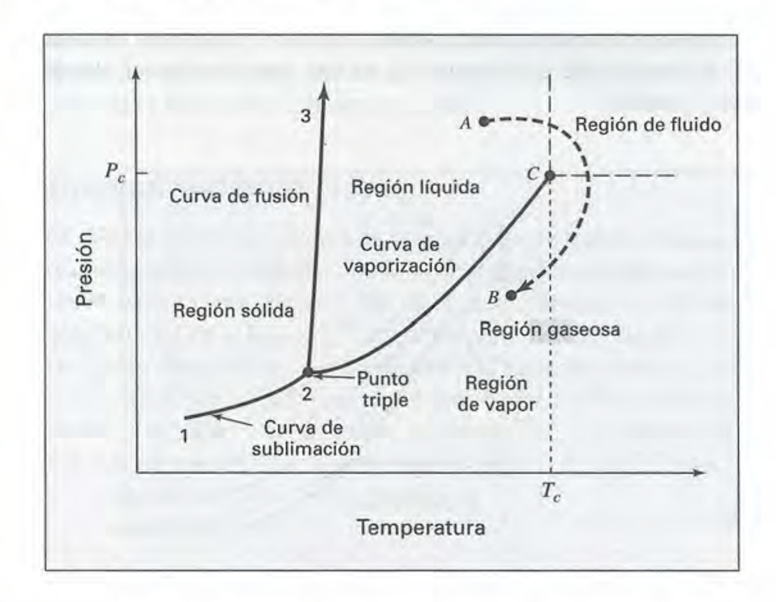


Figura 3.1: Diagrama *PT* para una sustancia pura.

Es evidente que el agua en un matraz abierto es un líquido que está en contacto con el aire a través de un menisco. Si el matraz se encuentra sellado y el aire se extrae, el agua se vaporiza para reemplazar el aire, y el H_2O llena el matraz. Aunque la presión en el matraz se reduce, todo parece igual. El agua líquida reside en la parte inferior del matraz porque su densidad es mucho mayor que la del vapor de agua, y las dos fases están en equilibrio en las condiciones representadas por un punto de la curva 2-*C* de la figura 3.1. Las propiedades del líquido y del vapor son muy diferentes. No obstante, si la temperatura aumenta de tal forma que el estado de equilibrio avanza de manera ascendente a lo largo de la curva 2-*C*, las propiedades de las dos fases se hacen cada vez más parecidas; así, en el punto *C* se hacen idénticas y el menisco desaparece. Una consecuencia es que las transiciones de líquido a vapor es posible que sucedan a lo largo de trayectorias que no cruzan la curva de vaporización 2-*C*, es decir, de *A* hasta *B*. Por lo tanto, la transición de líquido a gas es gradual y no incluye etapa de vaporización.

La región que existe a temperaturas y presiones mayores que T_c y P_c se marca por las líneas discontinuas en la figura 3.1; éstas no representan fronteras de fase, sino más bien los límites establecidos por los significados concedidos con las palabras *líquido* y *gas*. En general, se considera una fase líquida si se produce vaporización a partir de la reducción de presión a temperatura constante. Se considera gas una fase si se produce una condensación a partir de la reducción de la temperatura a presión constante. Debido a que ninguno de estos procesos puede iniciarse más allá de la región de las líneas punteadas, se le llama *región de fluido*.

La región gaseosa algunas veces está dividida en dos partes, como se indica mediante la línea vertical discontinua de la figura 3.1. A un gas a la izquierda de esta línea, que puede ser condensado por compresión a temperatura constante o por enfriamiento a presión constante, se le llama vapor. Un fluido que existe a una temperatura mayor que T_c se conoce como *supercrítico*. Un ejemplo es el aire atmosférico.

Diagrama PV

La figura 3.1 no proporciona información alguna acerca del volumen, tan sólo despliega las fronteras de fase en un diagrama *PT*. En un diagrama *PV* [figura 3.2*a*)] estas fronteras, a su vez, serán *regiones* donde dos fases (sólido/líquido, sólido/vapor y líquido/vapor) coexisten en equilibrio. Estas regiones están separadas por curvas limítrofes que representan fases únicas, cuyas cantidades relativas determinan los volúmenes molares (o específicos) en puntos intermedios. Aquí, el punto triple de la figura 3.1 es una línea horizontal, donde coexisten las tres fases a una sola temperatura y presión.

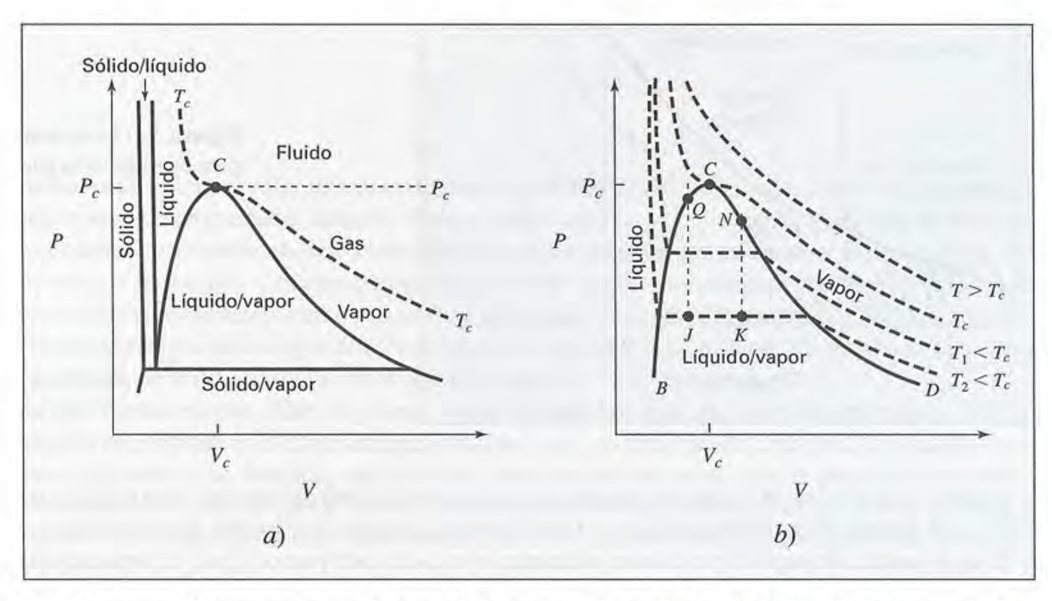


Figura 3.2: Diagramas *PV* para una sustancia pura. *a*) Se muestran las regiones sólida, líquida y gaseosa. *b*) Se muestran las regiones de líquido, de líquido/vapor y de vapor con isotermas.

La figura 3.2*b*) muestra las regiones de líquido, de líquido/vapor y de vapor en un diagrama *PV*, con cuatro isotermas sobrepuestas. Las isotermas en la figura 3.1 son líneas verticales, y a temperaturas mayores que T_c no cruzan una frontera de fase. En la figura 3.2*b*) la isoterma marcada con $T > T_c$ es, por lo tanto, uniforme.

Las líneas señaladas con T_1 y T_2 corresponden a temperaturas subcríticas y se componen de tres segmentos. El segmento horizontal de cada isoterma representa todas las posibles combinaciones de líquido y de vapor en equilibrio, variando desde 100% líquido en el extremo izquierdo hasta 100% vapor en el derecho. El lugar de estos puntos extremos es la curva en forma de domo marcada con *BCD*, donde la mitad izquierda (de *B* a *C*) representa líquidos de una sola fase en sus temperaturas de vaporización (ebullición) y la mitad derecha (de *C* a *D*), vapores de una sola fase a sus temperaturas de condensación. Los líquidos y vapores representados por *BCD* se conocen como saturados, y las fases coexistentes se conectan mediante el segmento horizontal de la isoterma a la presión de saturación específica para ésta. También conocida como la presión de vapor, está dada por un punto en la figura 3.1, donde una isoterma (línea vertical) cruza la curva de vaporización.

La región de dos fases líquido/vapor se encuentra debajo del domo *BCD*, la región de *líquido subenfriado* se localiza a la izquierda de la curva de líquido saturado *BC* y la región de *vapor sobrecalentado* está si-

tuada a la derecha de la curva de vapor saturado *CD*. El líquido subenfriado existe para temperaturas *por abajo* y, el vapor sobrecalentado en temperaturas *por arriba* del punto de ebullición para una presión determinada. Las isotermas en la región de líquido subenfriado son de pendiente muy pronunciada, porque el volumen de los líquidos cambia muy poco con grandes variaciones en la presión.

Los segmentos horizontales de las isotermas en la región de dos fases se vuelven progresivamente más cortos a temperaturas altas, y al final se reducen a un punto en *C*. Por esto, la isoterma crítica, marcada como T_c, exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico *C* en la parte superior del domo, donde las fases líquida y de vapor no pueden distinguirse entre sí.

Comportamiento crítico

Se obtiene cierta idea acerca de la naturaleza del punto crítico a partir de una descripción de los cambios que ocurren cuando se calienta una sustancia pura en un tubo recto, sellado y de volumen constante. Estos procesos se indican en la figura 3.2*b*) mediante las líneas discontinuas verticales. También es posible trazar en el diagrama *PT* de la figura 3.3, donde la curva de vaporización (figura 3.1) aparece como una línea continua, y las líneas discontinuas son trayectorias a volumen constante en las regiones de una sola fase. Si el tubo se llena, ya sea con líquido o vapor, el proceso de calentamiento produce cambios que se sitúan a lo largo de las líneas discontinuas, por ejemplo, el cambio de *E* a *F* (líquido subenfriado) y el de *G* a *H* (vapor sobrecalentado). Las líneas verticales correspondientes de la figura 3.2*b*) no se muestran, pero se encuentran a la izquierda y a la derecha de *BCD*, respectivamente.

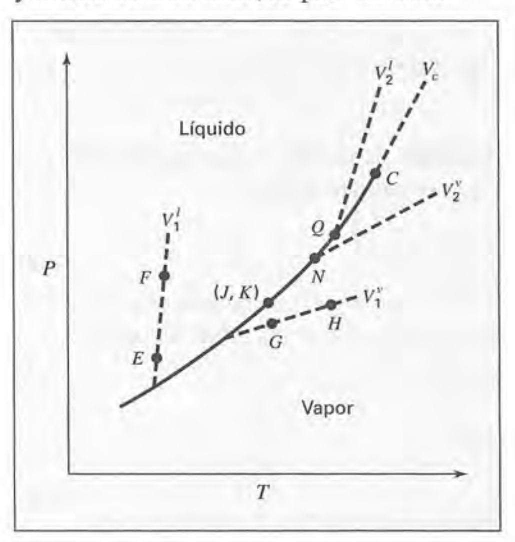


Figura 3.3: Diagrama *PT* para un fluido puro donde se muestra la curva de presión de vapor y las líneas a volumen constante en las regiones de una sola fase.

Si el tubo se llena sólo de manera parcial con líquido (el resto es vapor en equilibrio con el líquido), el calentamiento provoca, al principio, los cambios descritos por la curva de la presión de vapor (línea continua) de la figura 3.3. Para el proceso indicado con la línea *JQ* de la figura 3.2*b*), de manera inicial, el menisco está cerca de la parte superior del tubo (punto *J*), y el líquido se expande lo suficiente debido al calentamiento hasta que llena completamente el tubo (punto *Q*). En la figura 3.3 el proceso describe una trayectoria que va de (*J*, *K*) hasta *Q*, y con calentamiento adicional se desvía de la curva de presión de vapor siguiendo la línea del volumen molar constante V_2^l.

El proceso indicado por la línea *KN* de la figura 3.2*b*) comienza con un nivel inferior del menisco en el tubo (punto *K*), y el calentamiento origina que el líquido se vaporice hasta el punto en que el menisco retro-

cede hacia el fondo del tubo (punto N). En la figura 3.3 el proceso se indica mediante una trayectoria que va de (J, K) a N. Con calentamiento adicional, el proceso continúa a lo largo de la línea del volumen molar constante V_2^v.

Para un llenado único del tubo, con una altura intermedia particular del menisco, el proceso de calentamiento describe una línea vertical en la figura 3.2*b*) que pasa por el punto crítico C. Físicamente, el proceso no produce un gran cambio en el nivel del menisco. A medida que el proceso se acerca al punto crítico, el menisco se torna indistinguible, después es nebuloso y al final desaparece. En la figura 3.3, la trayectoria primero sigue la curva de presión de vapor, procediendo del punto (J, K) al punto crítico C, donde se introduce a la región fluida de una sola fase y sigue a V_c, la línea de volumen molar constante igual al volumen crítico del fluido.

Regiones de una sola fase

Para las regiones del diagrama donde sólo existe una fase, la figura 3.2*b*) implica una relación que conecta a P, V y T, la cual se expresa de manera analítica mediante $f(P, V, T) = 0$; una relación así se conoce como *ecuación de estado PVT*. Relaciona la presión, el volumen molar o específico y la temperatura para un fluido homogéneo puro en estados de equilibrio. La ecuación de estado de gas ideal, $PV = RT$, tiene una validez aproximada para la región del gas de baja presión de la figura 3.2*b*), y se discutirá con detalle en la sección 3.3.

Una ecuación de estado puede resolverse para cualquiera de las tres cantidades, P, V o T, como una función de las otras dos. Por ejemplo, si se considera a V como una función de T y P, entonces $V = V(T, P)$, y

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \tag{3.1}$$

Las derivadas parciales en esta ecuación tienen significados físicos bien definidos y están relacionadas con dos propiedades que comúnmente se tabulan para los líquidos, y que se **definen** como:

- ***Coeficiente de expansión volumétrica***: $$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{3.2}$$

- ***Compresibilidad isotérmica***: $$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{3.3}$$

La combinación de las ecuaciones (3.1) a (3.3) produce la ecuación:

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP \tag{3.4}$$

Las isotermas para la fase líquida de la parte izquierda de la figura 3.2*b*) son de pendiente muy pronunciada y muy cercanas entre sí. De esta manera, $(\partial V/\partial T)_P$ y $(\partial V/\partial P)_T$ y, por tanto, β y κ son pequeños. Este comportamiento característico de los líquidos (lejos de la región del punto crítico) sugiere una idealización, comúnmente utilizada en mecánica de fluidos, que se conoce como el *fluido incompresible*, para el que β y κ son cero. De hecho, ningún fluido real es incompresible, pero la idealización es muy útil porque con frecuencia proporciona un modelo bastante realista del comportamiento del líquido para fines prácticos. No existe ninguna ecuación de estado para un fluido incompresible, porque V es independiente de T y P.

Para líquidos, β casi siempre es positiva (es una excepción el agua líquida entre 0 y 4 °C) y κ es necesariamente positiva. En condiciones no cercanas al punto crítico β y κ son funciones débiles de la temperatu-

ra y la presión. De este modo, para cambios pequeños de T y P se introduce un pequeño error si se les considera constantes. La integración de la ecuación (3.4) produce:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1) \tag{3.5}$$

Ésta es una aproximación menos restrictiva que la suposición de un fluido incompresible.

Ejemplo 3.1

Para la acetona líquida a 20 °C y 1 bar,

$$\beta = 1.487 \times 10^{-3}\ °\text{C}^{-1} \qquad \kappa = 62 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1} \qquad V = 1.287\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$$

Para la acetona, encuentre:

a) El valor de $(\partial P/\partial T)_V$ a 20 °C y 1 bar.
b) La presión generada por calentamiento a V constante desde 20 °C y 1 bar hasta 30 °C.
c) El cambio de volumen para una modificación de 20 °C y 1 bar a 0 °C y 10 bar.

Solución 3.1

a) La derivada $(\partial P/\partial T)_V$ se determina con la aplicación de la ecuación (3.4) para el caso en el que V es constante y $dV = 0$:

$$\beta\, dT - \kappa\, dP = 0 \qquad (V \text{ constante})$$

o

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{62 \times 10^{-6}} = 24 \text{ bar } °\text{C}^{-1}$$

b) Si se supone que β y κ son constantes en el intervalo de temperatura de 10 °C, por lo tanto la ecuación deducida en *a*) se puede escribir como (V = constante):

$$\Delta P = \frac{\beta}{\kappa}\Delta T = (24)(10) = 240 \text{ bar}$$

y

$$P_2 = P_1 + \Delta P = 1 + 240 = 241 \text{ bar}$$

c) La sustitución directa en la ecuación (3.5) da:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = (1.487 \times 10^{-3})(-20) - (62 \times 10^{-6})(9) = -0.0303$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0.9702 \qquad \text{y} \qquad V_2 = (0.9702)(1.287) = 1.249 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

En tal caso,

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 1.249 - 1.287 = -0.038 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

3.2 ECUACIONES DE ESTADO VIRIALES

Las isotermas para gases y vapores, que se localizan arriba y a la derecha de *CD* en la figura 3.2*b*), son curvas relativamente simples para las que *V* disminuye a medida que *P* se incrementa. Aquí, el producto *PV* para una *T* determinada es mucho más constante que cualquiera de sus integrantes, y por tanto más fácil de representar de manera analítica como una función de *P*. Esto sugiere expresar a *PV* para una isoterma, por medio de un desarrollo en serie de potencias de *P*:

$$PV = a + bP + cP^2 + \cdots$$

Si $b \equiv aB'$, $c \equiv aC'$, etc., en tal caso,

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots) \tag{3.6}$$

donde a, B', C', etc., son constantes para una temperatura y especie química determinadas.

En principio, el lado derecho de la ecuación (3.6) es una serie infinita. De cualquier modo, en la práctica se emplea un número finito de términos. De hecho, la información *PVT* muestra que a presiones bajas el truncamiento después de dos términos con frecuencia proporciona resultados satisfactorios.

Temperaturas de gases ideales; constante universal de los gases

Los parámetros B', C', etc., en la ecuación (3.6), son funciones de la temperatura y dependen de la especie, pero, en forma experimental, se demuestra que el parámetro a es la misma función de la temperatura para todas las especies químicas. Esto se muestra a través de mediciones del volumen como una función de *P* para diferentes gases a temperatura constante. Por ejemplo, la figura 3.4 es una gráfica de *PV* en función de *P*, para cuatro gases en la temperatura del punto triple del agua. Todos los gases tienen el mismo valor límite de *PV* conforme $P \to 0$. En este límite (denotado por el asterisco), la ecuación 3.6 será:

$$(PV)^* = a = f(T)$$

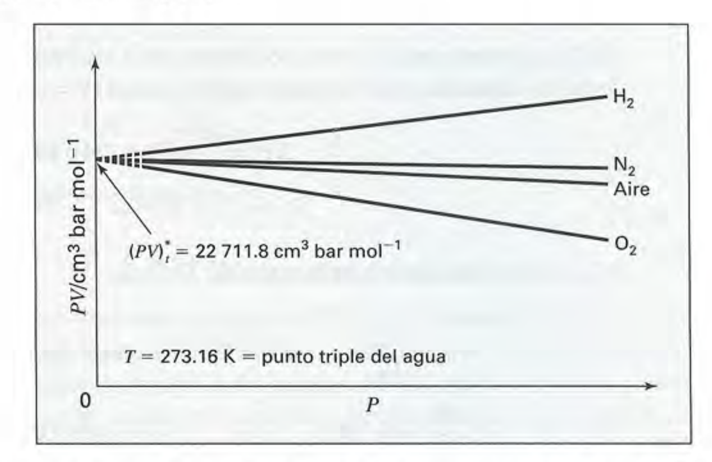


Figura 3.4: $(PV)^*$, el valor límite de *PV* conforme $P \to 0$, es independiente del gas.

Esta propiedad de los gases es el fundamento para establecer una escala de temperatura absoluta. Todo lo que se requiere es la asignación arbitraria de la relación funcional $f(T)$ y la asignación de un valor específico a un solo punto de la escala. El procedimiento más simple, adoptado a nivel internacional para definir la escala Kelvin (sección 1.5), es:

- Establecer $(PV)^*$ de manera que sea directamente proporcional a T, con R como la constante de proporcionalidad:

$$(PV)^* = a \equiv RT \tag{3.7}$$

- Asignar el valor de 273.16 K a la temperatura del punto triple del agua (denotado por el subíndice t):

$$(PV)^*_t = R \times 273.16\ \text{K} \tag{3.8}$$

El resultado de la división de la ecuación (3.7) por la (3.8) nos da:

$$\frac{(PV)^*}{(PV)^*_t} = \frac{T/\text{K}}{273.16\ \text{K}}$$

o

$$\boxed{T/\text{K} = 273.16\frac{(PV)^*}{(PV)^*_t}} \tag{3.9}$$

La ecuación (3.9) establece la escala Kelvin de temperatura en todo el intervalo de temperatura para el que se tiene acceso experimental a los valores de $(PV)^*$.

El estado de un gas en la condición límite, donde $P \to 0$ merece cierto análisis. A medida que disminuye la presión sobre un gas, las moléculas del mismo se separan cada vez más y el volumen de las moléculas se convierte en una fracción cada vez más pequeña del volumen total ocupado por el gas. Además, las fuerzas de atracción entre las moléculas se vuelven más pequeñas debido a que la distancia entre ellas es cada vez más grande (sección 16.1). En el límite, conforme $P \to 0$, las moléculas están separadas por distancias indeterminadas. Sus volúmenes se vuelven despreciables en comparación con el volumen total del gas, y las fuerzas intermoleculares tienden a cero. Estas condiciones definen un *estado de gas ideal*, y la ecuación (3.9) establece la *escala de temperatura del gas ideal*. La constante de proporcionalidad R de la ecuación (3.7) se conoce como *constante universal de los gases*. Su valor numérico se determina mediante la ecuación (3.8) a partir de información PVT experimental:

$$R = \frac{(PV)^*_t}{273.16\ \text{K}}$$

Ya que la información PVT en realidad no es posible tomarse a una presión cero, se toma a presiones finitas y después se extrapola al estado de presión cero. Determinado como se indica en la figura 3.4, el valor aceptado de $(PV)^*_t$ es 22 711.8 cm^3 bar mol^{-1}, lo cual nos lleva al siguiente valor de R:[1]

$$R = \frac{22\,711.8\ \text{cm}^3\ \text{bar mol}^{-1}}{273.16\ \text{K}} = 83.1447\ \text{cm}^3\ \text{bar mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$$

Mediante el uso de factores de conversión, R se puede expresar en diversas unidades. En general, se usan los valores dados en la tabla A.2 del apéndice A.

[1] http://physics.nist.gov/constants.

Dos formas de la ecuación virial

Se **define** una propiedad termodinámica auxiliar útil mediante la ecuación:

$$\boxed{Z \equiv \frac{PV}{RT}} \tag{3.10}$$

Esta relación adimensional se llama *factor de compresibilidad*. Con esta definición y con $a = RT$ [ecuación (3.7)], la ecuación (3.6) será:

$$\boxed{Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots} \tag{3.11}$$

Una expresión alternativa también de uso común para Z es:[2]

$$\boxed{Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \cdots} \tag{3.12}$$

Ambas ecuaciones se conocen como *expansiones viriales*, y los parámetros B', C', D', etc., y B, C, D, etc., se llaman *coeficientes viriales*. Los parámetros B' y B son los *segundos* coeficientes viriales; C' y C son los *terceros* coeficientes viriales, etc. Para cierto gas los coeficientes viriales son funciones únicamente de la temperatura.

Los dos conjuntos de coeficientes en las ecuaciones (3.11) y (3.12) están relacionados de la manera siguiente:

$B' = \dfrac{B}{RT}$ (3.13*a*)	$C' = \dfrac{C - B^2}{(RT)^2}$ (3.13*b*)	$D' = \dfrac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$ (3.13*c*)

Para deducir estas relaciones, establecemos $Z = PV/RT$ en la ecuación (3.12) y resolvemos para P. Esto permite eliminar P de la derecha de la ecuación (3.11). La ecuación resultante se reduce a una serie de potencias en $1/V$ que es posible compararse término a término con la ecuación (3.12) para lograr las relaciones que se proporcionan. Se cumplen precisamente sólo para las dos expansiones viriales como series infinitas, pero son aproximaciones aceptables para las formas truncadas que se emplean en la práctica.

Se han propuesto muchas otras ecuaciones de estado para los gases, pero las ecuaciones viriales son las únicas que tienen una base teórica firme en la mecánica estadística, que proporciona un significado físico a los coeficientes viriales. De esta manera, para el desarrollo en $1/V$, el término B/V surge a causa de las interacciones entre pares de moléculas (sección 16.2); el término C/V^2, con motivo de las interacciónes entre un conjunto de tres, etc. Ya que las interacciones entre conjuntos de dos son mucho más comunes que entre tres, y éstas a su vez son más numerosas que las correspondientes entre conjuntos de cuatro, etc., las contribuciones a Z de estos términos de orden superior disminuyen con mucha rapidez.

[2] Propuesto por H. Kamerlingh Onnes, "Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series", *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden,* núm. 71, 1901.

3.3 EL GAS IDEAL

Ya que los términos B/V, C/V^2, etc., de la expansión virial [ecuación (3.12)] surgen a causa de las interacciones moleculares, los coeficientes viriales B, C, etc., serían cero donde no existen estas interacciones. Con esto, la expansión virial se reduce a:

$$Z = 1 \qquad \text{o} \qquad PV = RT$$

De hecho, las interacciones moleculares *existen* y ejercen influencia sobre el comportamiento observado de gases reales. Conforme disminuye la presión a temperatura constante, V aumenta y las contribuciones de los términos B/V, C/V^2, D/V^3, etc., en la ecuación (3.12) disminuyen. Para $P \to 0$, Z se aproxima a uno, pero no por algún cambio en los coeficientes viriales sino porque V tiende a infinito. Por lo tanto, en el límite, a medida que $P \to 0$, la ecuación de estado se reduce a la misma forma simple que para el caso hipotético donde $B = C = \cdots = 0$; es decir,

$$Z \to 1 \qquad \text{o} \qquad PV \to RT$$

De la regla de la fase sabemos que la energía interna de un gas real es una función tanto de la presión como de la temperatura. Esta dependencia de la presión aparece como resultado de las fuerzas entre las moléculas. Si estas fuerzas no existieran, no se necesitaría energía alguna para alterar la distancia intermolecular promedio y, en consecuencia, no se requeriría energía para originar cambios de volumen y presión en un gas a temperatura constante. Concluimos que en ausencia de interacciones moleculares, la energía interna del gas depende exclusivamente de la temperatura. Estas consideraciones acerca del comportamiento de un gas hipotético en el que no existen fuerzas moleculares, y de un gas real en el límite conforme la presión tiende a cero, conducen a la definición de un gas ideal como aquel cuyo comportamiento macroscópico se caracteriza por:

- La ecuación de estado

$$\boxed{PV = RT} \qquad \textbf{(gas ideal)} \tag{3.14}$$

- Una energía interna que es una función sólo de la temperatura:

$$\boxed{U = U(T)} \qquad \textbf{(gas ideal)} \tag{3.15}$$

Relaciones de una propiedad implícitas para un gas ideal

La definición de capacidad térmica a volumen constante, ecuación (2.16), para un gas ideal conduce a la conclusión de que C_V es una función exclusiva de la temperatura:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU(T)}{dT} = C_V(T) \tag{3.16}$$

La ecuación que define a la entalpía, ecuación (2.11), aplicada a un gas ideal, conduce a la conclusión de que H también es una función sólo de la temperatura:

$$H \equiv U + PV = U(T) + RT = H(T) \tag{3.17}$$

La capacidad calorífica a presión constante C_P, definida por la ecuación (2.20) como C_V, es una función sólo de la temperatura:

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{dH(T)}{dT} = C_P(T) \tag{3.18}$$

Una útil relación entre C_P y C_V para un gas ideal proviene de la derivada de la ecuación (3.17):

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R = C_V + R \tag{3.19}$$

Esta ecuación no implica que C_P y C_V sean en sí mismas constantes para un gas ideal, sino que varían únicamente con la temperatura de tal manera que su diferencia es igual a R.

Para cualquier cambio de estado en un gas ideal las ecuaciones (3.16) y (3.18) nos conducen a:

$dU = C_V\, dT$ (3.20a)	$\Delta U = \int C_V\, dT$ (3.20b)
$dH = C_P\, dT$ (3.21a)	$\Delta H = \int C_P\, dT$ (3.21b)

Ya que tanto la energía interna como C_V de un gas ideal son funciones sólo de la temperatura, ΔU para un gas ideal *siempre* se da por la ecuación (3.20b), sin considerar la clase de proceso que ocasione el cambio. Esto se prueba en la figura 3.5, la cual exhibe una gráfica de la energía interna como una función del volumen molar con la temperatura como parámetro (cantidad que es constante bajo cierto conjunto de condiciones, pero es posible que sea diferente bajo otras condiciones). Ya que U es independiente de V, una gráfica de U en función de V a temperatura constante es una línea horizontal. A diferentes temperaturas, U tiene valores distintos, con una línea separada para cada temperatura. En la figura 3.5 se muestran dos de estas líneas, una

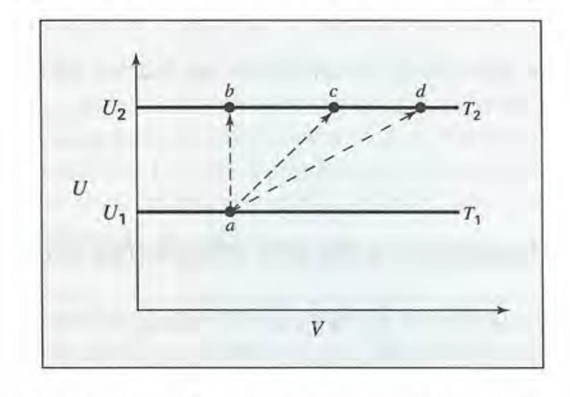


Figura 3.5: Cambios en la energía interna de un gas ideal.

para la temperatura T_1 y la otra para una temperatura superior T_2. La línea discontinua que une a los puntos a y b representa un proceso a volumen constante para el que la temperatura aumenta de T_1 a T_2 y la energía interna cambia por $\Delta U = U_2 - U_1$. Este cambio en la energía interna es conocido por la ecuación (3.20b) como $\Delta U = \int C_V\, dT$. Las líneas discontinuas que unen a los puntos a y c, así como a los puntos a y d, representan otros procesos que no ocurren a volumen constante, pero que también conducen de una temperatura inicial T_1 a la temperatura final T_2. La gráfica muestra que el cambio en U para estos procesos es el mismo que para el

proceso a volumen constante, y esto es consecuencia de la misma ecuación, a saber, $\Delta U = \int C_V\, dT$. No obstante, ΔU *no* es igual a Q para estos procesos, ya que Q depende no sólo de T_1 y T_2, sino también de la trayectoria del proceso. A la entalpía H de un gas ideal se le aplica un análisis completamente análogo. (Véase la sección 2.11.)

El gas ideal es un modelo de fluido descrito mediante *relaciones de una propiedad* simple, que con frecuencia son una buena aproximación cuando se aplican a los gases reales. En los *cálculos de los procesos*, los gases con presión hasta de unos pocos bar con frecuencia se consideran ideales, y en tal caso se les aplican ecuaciones sencillas.

Ecuaciones para cálculos de procesos: gases ideales

Los cálculos de procesos proporcionan cantidades de trabajo y calor. El trabajo para un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado se conoce por la ecuación (1.2), y en este caso se escribe para un mol o una unidad de masa:

$$dW = -PdV$$

Para un gas ideal en cualquier proceso de sistema cerrado, la primera ley se conoce por la ecuación (2.6), escrita para una masa unitaria o un mol, y es posible combinarla con la ecuación (3.20*a*) para dar:

$$dQ + dW = C_V\, dT$$

La sustitución para dW y la solución para dQ conducen a una ecuación que es válida para un gas ideal en cualquier proceso mecánicamente reversible de sistema cerrado:

$$dQ = C_V\, dT + PdV$$

Esta ecuación contiene las variables P, V y T, pero sólo dos son independientes. Las ecuaciones de trabajo para dQ y dW dependen de cuál par de estas variables se seleccione como independiente; es decir, de qué variable se elimine mediante la ecuación (3.14). Con $P = RT/V$,

$dQ = C_V\, dT + RT\dfrac{dV}{V}$ (3.22)	$dW = -RT\dfrac{dV}{V}$ (3.23)

Con $V = RT/P$, y con C_V determinada por la ecuación (3.19), las ecuaciones para dQ y dW se convierten en:

$dQ = C_P\, dT - RT\dfrac{dP}{P}$ (3.24)	$dW = -R\, dT + RT\dfrac{dP}{P}$ (3.25)

Con $T = PV/R$, el trabajo es simplemente $dW = -P\, dV$, y con C_V otra vez se conoce por la ecuación (3.19),

$$dQ = \frac{C_V}{R} V\, dP + \frac{C_P}{R} P\, dV \tag{3.26}$$

Es posible aplicar estas ecuaciones para gases ideales a diversas clases de procesos, como los descritos a continuación. Las suposiciones implícitas en su deducción son que el sistema es cerrado y que el proceso es mecánicamente reversible.

Proceso isotérmico

De las ecuaciones (3.20*b*) y (3.21*b*), $\Delta U = \Delta H = 0$

De las ecuaciones (3.22) y (3.24), $Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

De las ecuaciones (3.23) y (3.25), $W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Observe que $Q = -W$, como resultado de la ecuación (2.3). Debido a eso,

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (T \text{ constante}) \tag{3.27}$$

Proceso isobárico

De las ecuaciones (3.20*b*) y (3.21*b*),

$$\Delta U = \int C_V \, dT \qquad \text{y} \qquad \Delta H = \int C_P \, dT$$

y de las ecuaciones (3.24) y (3.25),

$$Q = \int C_P \, dT \qquad \text{y } W = -R(T_2 - T_1)$$

Observe que $Q = \Delta H$ es un resultado también conocido por la ecuación (2.13). Por lo tanto,

$$Q = \Delta H = \int C_P \, dT \qquad (P \text{ constante}) \tag{3.28}$$

Proceso isocórico (*V* constante)

Se aplican de nuevo las ecuaciones (3.20*b*) y (3.21*b*):

$$\Delta U = \int C_V \, dT \qquad \text{y} \qquad \Delta H = \int C_P \, dT$$

De la ecuación (3.22) y la ecuación fundamental del trabajo,

$$Q = \int C_V \, dT \qquad \text{y} \qquad W = -\int P \, dV = 0$$

Observe que $Q = \Delta U$ es también un resultado conocido por la ecuación (2.10). Por lo tanto,

$$Q = \Delta U = \int C_V \, dT \qquad (V \text{ constante}) \tag{3.29}$$

Proceso adiabático: capacidades caloríficas constantes

Un proceso adiabático es aquel en el que no hay transferencia de calor entre el sistema y sus alrededores; esto es, $dQ = 0$. Por lo tanto, es posible igualar cada una de las ecuaciones (3.22), (3.24) y (3.26) a cero. La integración con C_V y C_P constantes produce relaciones sencillas para las variables T, P y V, válida para compresión o expansión adiabática, mecánicamente reversible de gases ideales Por ejemplo, la ecuación (3.22) será:

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V}$$

De la integración con C_V constante se obtiene:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{R/C_V}$$

De manera similar, las ecuaciones (3.24) y (3.26) conducen a:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{R/C_P} \qquad \text{y} \qquad \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{C_P/C_V}$$

Estas ecuaciones también es posible expresarlas como:

$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$ (3.30*a*)	$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{constante}$ (3.30*b*)	$PV^{\gamma} = \text{constante}$ (3.30*c*)

Donde por **definición**,[3]

$$\boxed{\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V}} \tag{3.31}$$

Las ecuaciones (3.30) restringen su aplicación a gases ideales con capacidades caloríficas constantes que son sometidos a expansión o compresión adiabática mecánicamente reversible.

Para gases ideales, el trabajo de *cualquier* proceso adiabático en sistema cerrado se conoce por:

$$dW = dU = C_V\, dI$$

Para C_V constante,

$$W = \Delta U = C_V\, \Delta T \tag{3.32}$$

Se obtienen formas alternativas de la ecuación (3.32) cuando se elimina C_V en favor de la relación de capacidades caloríficas γ:

$$\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \qquad \text{o} \qquad C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$$

[3] Si C_V y C_P son constantes, γ necesariamente es constante. Para un gas ideal, la suposición de que γ sea constante equivale a la creencia de que las capacidades caloríficas mismas son constantes. Ésta es la única manera en que la relación $C_P / C_V \equiv \gamma$ y la diferencia $C_P - C_V = R$ sean constantes. Excepto para los gases monotónicos, en realidad C_P y C_V aumentan con la temperatura, pero la relación γ es menos sensible a la temperatura que a las mismas capacidades caloríficas.

De donde,
$$W = C_V \Delta T = \frac{R \Delta T}{\gamma - 1}$$

Como $RT_1 = P_1V_1$ y $RT_2 = P_2V_2$, esta expresión es posible escribirla como:

$$W = \frac{RT_2 - RT_1}{\gamma - 1} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1} \tag{3.33}$$

Las ecuaciones (3.32) y (3.33) son generales para un proceso de compresión y expansión adiabático en un sistema cerrado, sea o no reversible, ya que P, V y T son funciones de estado, independientes de la trayectoria. De cualquier modo, por lo general T_2 y V_2 no se conocen. La eliminación de V_2 de la ecuación (3.33) mediante la ecuación (3.30*c*), que es válida sólo para procesos mecánicamente reversibles, nos conduce a la expresión:

$$W = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\right] \tag{3.34}$$

Se obtiene el mismo resultado cuando la relación entre P y V conocida por la ecuación (3.30*c*) se usa para la integración de la expresión $W = -\int P\,dV$. La ecuación (3.34) sólo es válida para gases ideales con capacidades caloríficas constantes, y en procesos adiabáticos mecánicamente reversibles de sistema cerrado.

Cuando se aplican a gases reales, las ecuaciones (3.30) a (3.34) con frecuencia proporcionan aproximaciones satisfactorias, siempre y cuando las desviaciones de lo ideal sean relativamente pequeñas. Para gases monoatómicos, $\gamma = 1.67$; los valores aproximados de γ para gases diatómicos son de 1.4 para gases diatómicos y de 1.3 para gases poliatómicos simples, tales como CO_2, SO_2, NH_3 y CH_4.

Proceso politrópico

Debido a que *politrópico* significa "cambios de muchas maneras", los *procesos politrópicos* sugieren un modelo con algo de versatilidad. Con δ como una constante, éste se define como un proceso representado por la ecuación empírica:

$$PV^{\delta} = \text{constante} \tag{3.35a}$$

Es fácil deducir las ecuaciones análogas a las ecuaciones (3.30*a*) y (3.30*b*) para un gas ideal:

$TV^{\delta-1} = \text{constante}$ (3.35*b*)	$TP^{(1-\delta)/\delta} = \text{constante}$ (3.35*c*)

Cuando la relación entre P y V está dada por la ecuación (3.35*a*), la evaluación de $\int P\,dV$ produce la ecuación (3.34) con γ reemplazada por δ:

$$W = \frac{RT_1}{\delta - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\delta-1)/\delta} - 1\right] \tag{3.36}$$

Además, para capacidades caloríficas constantes, la primera ley resuelta para Q produce:

$$Q = \frac{(\delta - \gamma)RT_1}{(\delta - 1)(\gamma - 1)}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\delta-1)/\delta} - 1\right] \tag{3.37}$$

Los procesos descritos en esta sección corresponden a las cuatro trayectorias[4] que se muestran en la figura 3.6 para valores específicos de δ:

- Proceso isobárico: mediante la ecuación (3.35*a*), $\delta = 0$.
- Proceso isotérmico: por la ecuación (3.35*b*), $\delta = 1$.
- Proceso adiabático: $\delta = \gamma$.
- Proceso isocórico: mediante la ecuación (3.35*a*), $dV/dP = V/P\delta$; para V constante, $\delta = \pm\infty$.

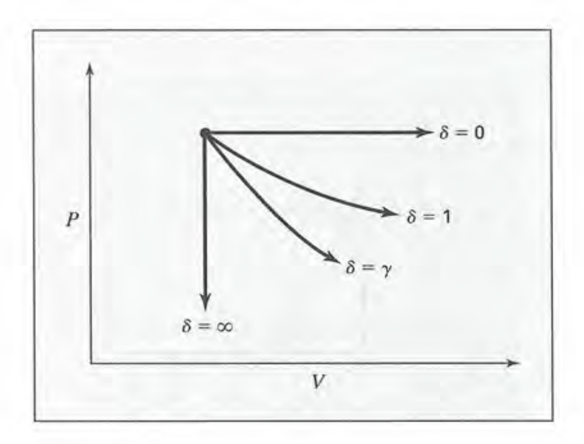


Figura 3.6: Trayectorias de procesos politrópicos caracterizados por valores específicos de δ.

Proceso irreversible

Todas las ecuaciones desarrolladas en esta sección fueron *deducidas* para procesos mecánicamente reversibles en sistemas cerrados para gases ideales. Sin embargo, las ecuaciones que proporcionan *cambios de propiedad* (dU, dH, ΔU y ΔH) son válidas para gases ideales sin considerar el proceso. Se aplican de igual modo a procesos reversibles e irreversibles tanto en sistemas cerrados como abiertos, ya que los cambios en las propiedades dependen sólo de los estados inicial y final del sistema. Por otra parte, una ecuación para Q o W, a menos que sea igual al cambio en una propiedad, se somete a las restricciones en su deducción.

El trabajo de un proceso *irreversible* se calcula con un procedimiento de dos pasos. Primero, se determina W para un proceso mecánicamente reversible que alcanza el mismo cambio de estado que el proceso irreversible real. Segundo, este resultado se multiplica o se divide por una eficiencia para obtener el trabajo real. Si el proceso produce trabajo, el valor absoluto para el proceso reversible es muy grande y debe multiplicarse por una eficiencia. Si el proceso requiere trabajo, el valor para el proceso reversible es muy pequeño y debe dividirse entre la eficiencia.

Las aplicaciones de los conceptos y de las ecuaciones de esta sección se ilustran en los siguientes ejemplos. En particular, el trabajo de los procesos irreversibles se trata en el ejemplo 3.4.

[4] Véase el problema 3.13.

Ejemplo 3.2

Se comprime aire a partir de la condición inicial de 1 bar y 25 °C hasta alcanzar un estado final de 5 bar y 25 °C mediante tres procesos diferentes y mecánicamente reversibles en un sistema cerrado:

a) Calentamiento a volumen constante seguido por un enfriamiento a presión constante.

b) Compresión isotérmica.

c) Compresión adiabática seguida por enfriamiento a volumen constante.

Suponga que el aire es un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, $C_V = (5/2)R$ y $C_P = (7/2)R$. Calcule el trabajo requerido, el calor transferido y los cambios en la energía interna y la entalpía del aire para cada proceso.

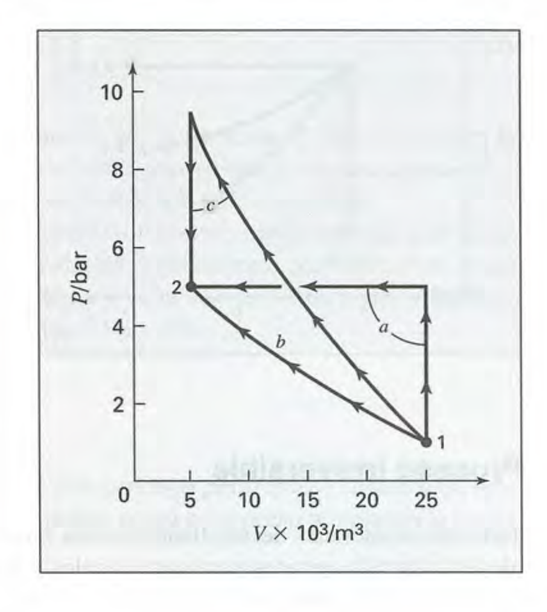


Figura 3.7: Diagrama para el ejemplo 3.2.

Solución 3.2

Elija como sistema 1 mol de aire. Para $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1},

$$C_V = 20.785 \qquad C_P = 29.099 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Los estados inicial y final del aire son idénticos a los del ejemplo 2.9, donde:

$$V_1 = 0.02479 \qquad V_2 = 0.004958 \text{ m}^3$$

Ya que T es la misma al principio y al final del proceso, para todos los casos:

$$\Delta U = \Delta H = 0$$

a) El proceso en este caso es exactamente el del ejemplo 2.9*b*), para el cual:

$$Q = -9\,915 \text{ J} \qquad \text{y} \qquad W = 9\,915 \text{ J}$$

b) Aplicamos la ecuación (3.27) para la compresión isotérmica de un gas ideal:

$$Q = -W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = (8.314)(298.15) \ln \frac{1}{5} = -3\,990 \text{ J}$$

c) La etapa inicial de la compresión adiabática toma el aire y lo lleva a un volumen final de 0.004958 m^3. Usando la ecuación (3.30*a*), la temperatura en este punto es:

$$T' = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = (298.15)\left(\frac{0.02479}{0.004958}\right)^{0.4} = 567.57 \text{ K}$$

En esta etapa $Q = 0$ y, por la ecuación (3.32), el trabajo de compresión es:

$$W = C_V\, \Delta T = (20.785)(567.57 - 298.15) = 5.600 \text{ J}$$

Para la etapa a volumen constante no se efectúa trabajo; la transferencia de calor es:

$$Q = \Delta U = C_V(T_2 - T') = -5.600 \text{ J}$$

De esta manera, para el proceso *c*),

$$W = 5\,600 \text{ J} \qquad \text{y} \qquad Q = -5\,600 \text{ J}$$

Aunque los cambios en la propiedad ΔU y ΔH son cero para cada proceso, Q y W dependen de la trayectoria, pero aquí $Q = -W$. La figura 3.7 muestra cada proceso en un diagrama PV. Ya que el trabajo para cada uno de estos procesos mecánicamente reversibles es conocido por $W = -\int P\, dV$, el trabajo de cada proceso es proporcional al área total debajo de las trayectorias en el diagrama PV que va de 1 a 2. Los tamaños relativos de estas áreas corresponden a los valores numéricos de W.

Ejemplo 3.3

Un gas ideal experimenta la siguiente secuencia de procesos mecánicamente reversibles en un sistema cerrado:

a) Desde un estado inicial de 70 °C y 1 bar, se comprime adiabáticamente hasta la temperatura de 150 °C.

b) A continuación se enfría de 150 a 70 °C a presión constante.

c) Por último, se expande isotérmicamente hasta su estado original.

Calcule W, Q, ΔU y ΔH para cada uno de los tres procesos y para el ciclo completo. Tome $C_V = (3/2)R$ y $C_P = (5/2)R$.

Figura 3.8: Diagrama para el ejemplo 3.3.

Solución 3.3

Para $R = 8\,314$ J mol^{-1} K^{-1},

$$C_V = 12.471 \qquad\qquad C_P = 20.785 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El ciclo está representado en un diagrama PV en la figura 3.8. Tome como base 1 mol de gas.
a) Para un gas ideal que se somete a una compresión adiabática, $Q = 0$, de donde

$$\Delta U = W = C_V\,\Delta T = (12.471)(150 - 70) = 998 \text{ J}$$

$$\Delta H = C_P\,\Delta T = (20.785)(150 - 70) = 1\,663 \text{ J}$$

La presión P_2 se puede encontrar a partir de la ecuación (3.30*b*):

$$P_2 = P_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = (1)\left(\frac{150 + 273.15}{70 + 273.15}\right)^{2.5} = 1.689 \text{ bar}$$

b) Para este proceso a presión constante:

$$Q = \Delta H = C_P\,\Delta T = (20.785)(70 - 150) = -1\,663 \text{ J}$$

$$\Delta U = C_V\,\Delta T = (12.471)(70 - 150) = -998 \text{ J}$$

$$W = \Delta U - Q = -998 - (-1\,663) = 665 \text{ J}$$

c) Para gases ideales que se someten a un proceso isotérmico, ΔU y ΔH son cero; la ecuación (3.27) produce:

$$Q = -W = RT \ln \frac{P_3}{P_1} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = (8.314)(343.15) \ln \frac{1.689}{1} = 1\,495 \text{ J}$$

Para todo el ciclo,

$$\begin{aligned} Q &= 0 - 1\,663 + 1\,495 = -168 \text{ J} \\ W &= 998 + 665 - 1\,495 = 168 \text{ J} \\ \Delta U &= 998 - 998 + 0 = 0 \\ \Delta H &= 1\,663 - 1\,663 + 0 = 0 \end{aligned}$$

Los cambios en la propiedad ΔU y ΔH son cero para el ciclo completo, ya que los estados inicial y final son idénticos. Observe también que $Q = -W$ para el ciclo. Este resultado surge de la primera ley con $\Delta U = 0$.

Ejemplo 3.4

Si los procesos del ejemplo 3.3 son irreversibles, pero de modo que se consigan exactamente los mismos cambios de estado (los mismos cambios en P, T, U y H), por lo tanto se producen diferentes valores de Q y W. Calcule Q y W si cada etapa se lleva a cabo con una eficiencia de 80%.

Solución 3.4

Si se realizan los mismos cambios de estado que en el ejemplo 3.3 por medio de procesos irreversibles, los cambios en la propiedad para las etapas son idénticos a los del ejemplo 3.3. No obstante, los valores de Q y W se modifican.

a) Para una compresión adiabática, mecánicamente reversible, $W = 998$ J. Si el proceso tiene 80% de eficiencia en comparación con esto, $W = 998/0.80 = 1\,248$ J. En este caso no es posible que esta etapa sea adiabática. Por la primera ley,

$$Q = \Delta U - W = 998 - 1\,248 = -250 \text{ J}$$

b) El trabajo para el proceso de enfriamiento mecánicamente reversible es de 665 J. Para el proceso irreversible, $W = 665/0.80 = 831$ J, y

$$Q = \Delta U - W = -998 - 831 = -1\,829 \text{ J}$$

c) A medida que el trabajo es realizado por el sistema en esta etapa, el trabajo irreversible en valor absoluto es menor que el trabajo reversible de $-1\,495$ J:

$$W = (0.80)(-1\,495) = -1\,196 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U - W = 0 + 1\,196 = 1\,196 \text{ J}$$

Para el ciclo completo, ΔU y ΔH son cero, con

$$Q = -250 - 1\,829 + 1\,196 = -883 \text{ J}$$

$$W = 1\,248 + 831 - 1\,196 = 883 \text{ J}$$

En la siguiente tabla se proporciona un resumen de estos resultados y los correspondientes para el ejemplo 3.3, donde los valores se proporcionan en joules.

	Mecánicamente reversible, ejemplo 3.3				Irreversible, ejemplo 3.4			
	ΔU	ΔH	Q	W	ΔU	ΔH	Q	W
a)	998	1 663	0	998	998	1 663	–250	1 248
b)	–998	–1 663	–1 663	665	–998	–1 663	–1 829	831
c)	0	0	1 495	–1 495	0	0	1 196	–1 196
Suma	0	0	–168	168	0	0	–883	883

Es un ciclo que requiere trabajo y produce una cantidad igual de calor. La característica más sorprendente de la comparación mostrada en la tabla es que el trabajo total requerido cuando el ciclo se compone de tres etapas irreversibles es más de cinco veces el trabajo total requerido cuando las etapas son mecánicamente reversibles, aun cuando cada etapa irreversible se supone con 80% de eficiencia.

Ejemplo 3.5

Se confina una cantidad de gas nitrógeno en un cilindro vertical mediante un pistón sin fricción. La parte superior del pistón está abierta hacia la atmósfera. El peso del pistón hace que la presión del nitrógeno sea 0.35 bar mayor que la de la atmósfera de los alrededores, que es de 1 bar y 27 °C. De este modo, el nitrógeno se encuentra inicialmente a una presión de 1.35 bar y se encuentra en equilibrio mecánico y térmico con respecto a sus alrededores. El pistón es empujado dentro del cilindro, de modo que comprime el nitrógeno hasta una presión de 2.7 bar. A esta presión, se permite que el nitrógeno llegue al equilibrio térmico con la atmósfera circundante a 27 °C. En este punto, el pistón se fija en su sitio mediante seguros.

Los seguros se retiran liberando al pistón de su restricción, y con el tiempo el aparato regresa al equilibrio mecánico y térmico con sus alrededores. Discuta la aplicación de la termodinámica a este proceso. Suponga que el nitrógeno en estas condiciones es un gas ideal.

Solución 3.5

Cuando los seguros que sostienen el pistón sin fricción son removidos, dicho pistón se mueve rápidamente hacia arriba, y debido a su inercia al ir más allá de su posición de equilibrio. Esta expansión inicial se aproxima a un proceso adiabático reversible, ya que se produce poca turbulencia de un solo recorrido del pistón y porque la transferencia de calor es relativamente lenta. Sin embargo, la oscilación consecutiva del pistón introduce la irreversibilidad como resultado de la agitación y la turbulencia tanto del gas como de la atmósfera. Este proceso sigue durante un tiempo considerable, durante el cual se presenta transferencia de calor en una cantidad suficiente para regresar el nitrógeno a su temperatura inicial de 27 °C a una presión de 1.35 bar.

No es posible especificar la trayectoria de un proceso irreversible, y esto hace imposible el cálculo tanto de Q como de W. A diferencia del calor y el trabajo, es posible calcular los cambios de la propiedad del sistema, ya que dependen únicamente del estado inicial y final, y éstos son conocidos. Tanto ΔU como ΔH para el proceso de expansión son cero, porque las temperaturas

inicial y final son 27 °C. La primera ley se aplica tanto para procesos irreversibles como reversibles, y nos lleva a que:

$$\Delta U = Q + W = 0 \qquad \text{de donde} \qquad Q = -W$$

Aunque no es posible calcular Q ni W, sus valores absolutos son los mismos. El resultado del proceso es la elevación del pistón y la atmósfera, así como una disminución en la compensación en la energía interna de la atmósfera circundante.

Ejemplo 3.6

En una tubería horizontal que contiene una válvula parcialmente cerrada, circula aire con una rapidez uniforme. La tubería que deja la válvula es lo suficientemente larga con respecto a la tubería de entrada, de modo que el cambio de energía cinética del aire a medida que fluye a través de la válvula es despreciable. Tanto la válvula como las tuberías de conexión se encuentran bien aisladas. Las condiciones del aire corriente arriba de la válvula son de 20 °C y 6 bar, y la presión corriente abajo es de 3 bar. Si el aire se considera como un gas ideal, ¿cuál es la temperatura del aire a cierta distancia corriente abajo de la válvula?

Solución 3.6

El flujo a través de una válvula parcialmente cerrada se conoce como un *proceso de estrangulación*. El sistema se aísla, lo cual hace que se ignore a Q; además, son despreciables los cambios de energías potencial y cinética. Ya que no hay trabajo de flecha, $W_s = 0$. Por tanto, la ecuación (2.32) se reduce a $\Delta H = 0$. Así, para un gas ideal,

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, dT = 0 \qquad \text{de donde} \qquad T_2 = T_1$$

El resultado de que $\Delta H = 0$ es general para un proceso de estrangulación, ya que son válidas las suposiciones de que la transferencia de calor y los cambios en las energías potencial y cinética son despreciables. Si el fluido es un gas ideal, no ocurre cambio en la temperatura. El proceso de estrangulación es inherentemente irreversible, pero esto no tiene importancia en el cálculo, ya que la ecuación (3.21*b*) es válida para un gas ideal sin importar el proceso.

Ejemplo 3.7

Si en el ejemplo 3.6 la rapidez de flujo del aire es 1 mol s^{-1}, y si la tubería tiene un diámetro interno de 5 cm, tanto en la entrada como en la salida de la válvula, ¿cuál es el cambio en la energía cinética del aire y cuál es su cambio en la temperatura? Para el aire, $C_P = (7/2)R$ y $M = 29$ g mol^{-1}.

Solución 3.7

Por la ecuación (2.24*b*),

$$u = \frac{\dot{n}}{A\rho} = \frac{\dot{n}V}{A}$$

donde

$$A = \frac{\pi}{4}D^2 = \left(\frac{\pi}{4}\right)(5 \times 10^{-2})^2 = 1.964 \times 10^{-3}\ \text{m}^2$$

El volumen molar corriente arriba, que se conoce por la ecuación del gas ideal es:

$$V_1 = \frac{RT_1}{P_1} = \frac{(83.14)(293.15)}{6} \times 10^{-6} = 4.062 \times 10^{-3}\ \text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$$

En tal caso,

$$u_1 = \frac{(1)(4.062 \times 10^{-3})}{1.964 \times 10^{-3}} = 2.069\ \text{m s}^{-1}$$

Si la temperatura corriente abajo cambia un poco de la correspondiente a la corriente arriba, por lo tanto para una buena aproximación:

$$V_2 = 2V_1 \qquad \text{y} \qquad u_2 = 2u_1 = 4.138\ \text{m s}^{-1}$$

Debido a esto, la rapidez de cambio de la energía cinética es:

$$\dot{m}\,\Delta(\tfrac{1}{2}u^2) = \dot{n}M\,\Delta(\tfrac{1}{2}u^2)$$
$$= (1 \times 29 \times 10^{-3})\frac{(4.138^2 - 2.069^2)}{2} = 0.186\ \text{J s}^{-1}$$

En ausencia de transferencia de calor y de trabajo, el balance de energía, ecuación (2.31), será:

$$\Delta(H + \tfrac{1}{2}u^2)\dot{m} = \dot{m}\,\Delta H + \dot{m}\,\Delta(\tfrac{1}{2}u^2) = 0$$
$$\dot{m}\frac{C_P}{M}\Delta T + \dot{m}\,\Delta(\tfrac{1}{2}u^2) = \dot{n}C_P\,\Delta T + \dot{m}\,\Delta(\tfrac{1}{2}u^2) = 0$$

De donde

$$(1)(7/2)(8.314)\Delta T = -\dot{m}\,\Delta(\tfrac{1}{2}u^2) = -0.186$$

y

$$\Delta T = -0.0064\ \text{K}$$

Es evidente, se justifica la suposición del cambio de temperatura despreciable a través de la válvula. Aun para una presión corriente arriba de 10 bar y una presión corriente abajo de 1 bar para la misma relación de flujo, el cambio en la temperatura es de sólo –0.076 K. Concluimos que, excepto para muy pocas condiciones inusitadas, $\Delta H = 0$ es un balance de energía satisfactorio para un proceso de estrangulación.

3.4 APLICACIÓN DE LAS ECUACIONES VIRIALES

Las dos formas de la expansión virial conocidas en las ecuaciones (3.11) y (3.12) son series infinitas. Para propósitos técnicos, su uso es práctico sólo cuando la convergencia es muy rápida, esto es, cuando dos o tres términos son suficientes para una aproximación razonable a los valores de las series. Esto ocurre para gases y vapores de presiones bajas a moderadas.

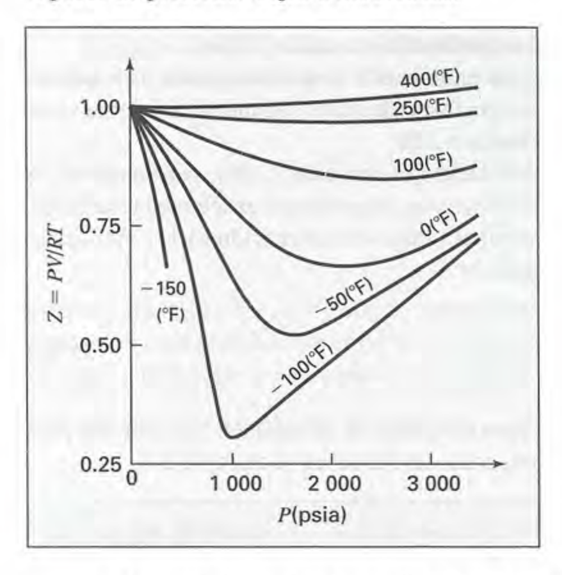


Figura 3.9: Gráfica del factor de compresibilidad para el metano.

La figura 3.9 muestra una gráfica del factor de compresibilidad para el metano. Los valores del factor de compresibilidad Z (como se calculan a partir de la información PVT del metano mediante la ecuación que la define $Z = PV/RT$) están graficados en función de la presión para varias temperaturas constantes. Las isotermas resultantes muestran de manera gráfica lo que se intenta representar en forma analítica con la expansión virial en P. Todas las isotermas se originan en el valor $Z = 1$ para $P = 0$, y a bajas presiones las isotermas son líneas casi rectas. Así, la tangente a una isoterma en $P = 0$ es una buena aproximación de la isoterma desde $P \to 0$ para alguna presión finita. Al derivar la ecuación (3.11) para cierta temperatura se obtiene:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \cdots$$

a partir de la cual,

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T;P=0} = B'$$

Así, la ecuación de la recta tangente es: $Z = 1 + B'P$, que también es un resultado que se obtiene al truncar la ecuación (3.11) a dos términos.

Una forma más común de expresar esta ecuación es sustituyendo B' por la ecuación (3.13a):

$$\boxed{Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}} \tag{3.38}$$

Esta ecuación expresa una proporcionalidad directa entre Z y P, y con frecuencia se aplica a vapores a temperaturas subcríticas hasta sus presiones de saturación. A temperaturas altas se proporciona una aproximación

razonable para los gases hasta una presión de varios bar, incrementando el intervalo de presión a medida que aumenta la temperatura.

La ecuación (3.12) también es posible truncarse a dos términos para su aplicación a bajas presiones:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \tag{3.38}$$

De cualquier modo, la ecuación (3.38) es más conveniente y su aplicación es tan exacta como la (3.39). De este modo, cuando la ecuación virial se trunca a dos términos se prefiere la ecuación (3.38).

El segundo coeficiente virial B depende de la sustancia y de una función de la temperatura. Los valores experimentales están disponibles para varios gases.[5] Además, es posible calcular el segundo coeficiente virial cuando no hay información disponible, como se analiza en la sección 3.6.

Para presiones que están arriba del intervalo de aplicabilidad de la ecuación (3.38), pero abajo de la presión crítica, la ecuación virial truncada a tres términos con frecuencia proporciona excelentes resultados. En este caso, en la ecuación (3.12) la expansión en $1/V$ es muy superior que en la ecuación (3.11). Así, cuando la ecuación virial se trunca a tres términos, la forma apropiada es:

$$\boxed{Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}} \tag{3.40}$$

Esta ecuación se puede resolver directamente para la presión, pero es cúbica en el volumen. La solución para V se obtiene fácilmente usando un esquema iterativo de cálculo, como se ilustra en el ejemplo 3.8.

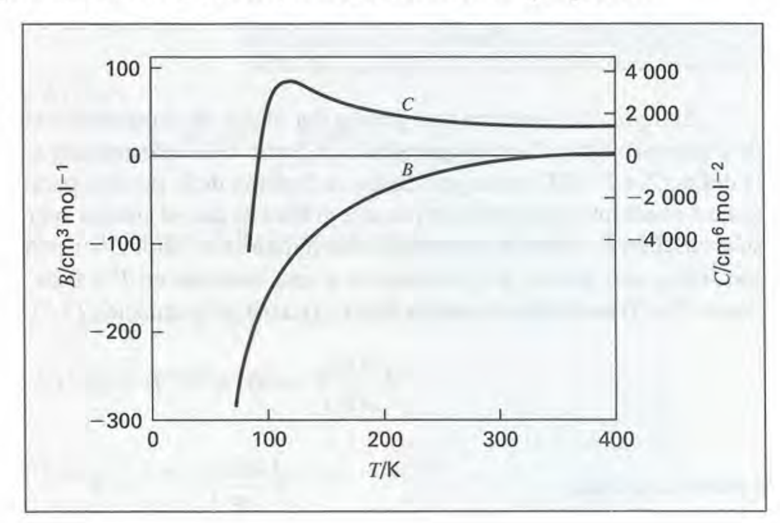


Figura 3.10: Coeficientes viriales B y C de la progresión en la densidad para el nitrógeno.

Los valores de C, al igual que los de B, dependen del gas y de la temperatura. Sin embargo, se sabe mucho menos sobre los terceros coeficientes viriales que acerca de los segundos coeficientes viriales, aun cuando es posible encontrar en la literatura alguna información para varios gases. Ya que rara vez se conocen los coeficientes viriales más allá de los terceros, y ya que la expansión virial es muy difícil de manejar debido a que tiene más de tres términos, su uso no es muy común.

[5] J. H. Dymond y E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1980.

La figura 3.10 ilustra el efecto de la temperatura sobre los coeficientes viriales B y C para el nitrógeno; aunque los valores numéricos son diferentes para otros gases, las tendencias son similares. La curva de la figura 3.10 sugiere que B aumenta en forma monotónica con T; no obstante, a temperaturas mucho mayores que las mostradas B alcanza un máximo y en seguida disminuye lentamente. La dependencia de la temperatura de C es más difícil de establecer de manera experimental, pero sus características principales son claras: C es negativa a bajas temperaturas, pasa por un máximo a una temperatura cercana a la crítica, y después disminuye de forma lenta conforme T aumenta.

Hay una clase de ecuaciones inspiradas en la (3.12), que se conoce como ecuaciones viriales *extendidas*. Éstas se ilustran mediante la ecuación de Benedict/Webb/Rubin:[6]

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3T^2}\left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right)\exp\frac{-\gamma}{V^2}$$

donde A_0, B_0, C_0, a, b, c, α y γ son constantes para un fluido determinado. Esta ecuación y sus modificaciones, a pesar de su complejidad, se utilizan en las industrias del petróleo y del gas natural para hidrocarburos ligeros y algunos otros gases comúnmente encontrados.

Ejemplo 3.8

Los valores reportados para los coeficientes viriales del vapor de isopropanol a 200 °C son:

$$B = -388 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = -26\,000 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

Calcule V y Z para el vapor de isopropanol a 200 °C y 10 bar mediante:

a) La ecuación del gas ideal; *b*) La ecuación (3.38); *c*) La ecuación (3.40).

Solución 3.8

La temperatura absoluta es $T = 473.15$ K, y el valor apropiado de la constante de los gases es $R = 83.14$ cm^3 bar mol^{-1} K^{-1}.

a) Para un gas ideal, $Z = 1$, y

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14)(473.15)}{10} = 3\,934 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

b) Resolviendo para V de la ecuación (3.38) se obtiene:

$$V = \frac{RT}{P} + B = 3\,934 - 388 = 3\,546 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

[6] M. Benedict, G. B. Webb y L. C. Rubin, *J. Chem. Phys.*, vol. 8, pp. 334-345, 1940; vol. 10, pp. 747-758, 1942.

De donde, $$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{RT/P} = \frac{3\,546}{3\,934} = 0.9014$$

c) Para facilitar el proceso de iteración, la ecuación (3.40) se escribe como:

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P}\left(1 + \frac{B}{V_i} + \frac{C}{V_i^2}\right)$$

donde el subíndice i denota el número de iteración. Para la primera iteración, $i = 0$, y

$$V_1 = \frac{RT}{P}\left(1 + \frac{B}{V_0} + \frac{C}{V_0^2}\right)$$

donde $V_0 = 3\,934$, el valor del gas ideal. En forma numérica,

$$V_1 = 3\,934\left[1 - \frac{388}{3\,934} - \frac{26\,000}{(3\,934)^2}\right] = 3\,539$$

La segunda iteración depende de este resultado:

$$V_2 = \frac{RT}{P}\left(1 + \frac{B}{V_1} + \frac{C}{V_1^2}\right) = 3\,934\left[1 + \frac{388}{3\,539} - \frac{26\,000}{(3\,539)^2}\right] = 3\,495$$

La iteración continúa hasta que la diferencia $V_{i+1} - V_i$ sea insignificante, y después de cinco iteraciones se obtiene el valor final,[7]

$$V = 3\,488 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

a partir del cual $Z = 0.8866$. En comparación con este resultado, el valor del gas ideal es 13% mayor y la ecuación (3.38) proporciona un valor 1.7% mayor.

3.5 ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO

Si una ecuación de estado representa el comportamiento *PVT* para líquidos y vapores, debe abarcar un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Aun así, no debe ser tan compleja como para presentar grandes dificultades numéricas o analíticas para su aplicación. Las ecuaciones polinomiales que son cúbicas en el volumen molar ofrecen un compromiso entre la generalidad y la simplicidad adecuadas para muchos propósitos. De hecho, las ecuaciones cúbicas son las más sencillas, pero capaces de representar el comportamiento tanto de líquido como de vapor.

[7] Los esquemas de iteración, incorporados en los paquetes de software, llevan a cabo esta iteración de manera inadvertida y rutinaria.

La ecuación de estado de van der Waals

La primera ecuación de estado cúbica que se considera práctica fue propuesta por J. D. van der Waals[8] en 1873:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{3.41}$$

En este caso, a y b son constantes positivas; cuando son cero, se recupera la ecuación del gas ideal.

Conocidos los valores de a y b para un fluido particular, es posible calcular P como una función de V para valores diferentes de T. La figura 3.11 es un diagrama PV esquemático, que muestra tres isotermas. Está sobrepuesto el "domo" que representa los estados de líquido y de vapor saturados. Para la isoterma $T_1 > T_c$, la presión es una función que decrece monótonamente conforme aumenta el volumen molar. La isoterma crítica (marcada como T_c) contiene una inflexión horizontal en C, característica del punto crítico. Para la isoterma $T_2 < T_c$, la presión decrece en forma rápida en la región de líquido subenfriado conforme V aumenta; después, cruza la línea de líquido saturado, llega a un mínimo, se eleva a un máximo y a continuación decrece, cruza la línea de vapor saturado y continúa hacia abajo dentro de la región de vapor sobrecalentado.

Las isotermas experimentales no exhiben esta transición uniforme de líquido saturado a vapor saturado; más bien, contienen un segmento horizontal dentro de la región de dos fases donde el líquido y el vapor saturados coexisten en diferentes proporciones a la presión de saturación o de vapor. Este comportamiento, que se muestra mediante la línea discontinua de la figura 3.11, no es analítico, y es aceptado como una conducta inevitable no realista de las ecuaciones de estado en la región de dos fases.

En realidad, el comportamiento PV predicho en esta región, mediante ecuaciones de estado cúbicas apropiadas, no es del todo ficticio. Cuando la presión disminuye en un líquido saturado sin que haya sitios de formación de núcleos de vapor en un experimento controlado de manera cuidadosa, la vaporización no ocurre y la fase líquida persiste sólo a presiones que razonablemente están por debajo de la presión de vapor. De manera similar, el aumento en la presión en un vapor saturado en un experimento apropiado no ocasiona condensación y el vapor persiste a presiones que, de manera razonable, están por arriba de la presión de vapor. Estos estados de no equilibrio o metaestables para el líquido sobrecalentado y para el vapor subenfriado se aproximan por aquellas partes de la isoterma PV que se encuentran en la región de dos fases adyacentes a los estados de líquido y de vapor saturados.

Las ecuaciones cúbicas de estado tienen tres raíces para el volumen, de las cuales es posible que dos sean complejas. Los valores de V físicamente significativos siempre son reales, positivos y mayores que la constante b. Para una isoterma a $T > T_c$, la figura 3.11 muestra que la solución para V de cualquier valor positivo de P da sólo una de estas raíces. Para la isoterma crítica ($T = T_c$), esto también es cierto, excepto a la presión crítica donde existen tres raíces iguales a V_c. Para las isotermas a $T < T_c$, la ecuación puede exhibir una o tres raíces reales, dependiendo de la presión. Aunque estas raíces son reales y positivas, no hay estados físicos estables para la parte de una isoterma que está entre líquido y vapor saturados (debajo del "domo"). Sólo las raíces para $P = P^{\text{saturado}}$, es decir, V^{saturado}(líquido) y V^{saturado}(vapor), son estados estables, conectados por la parte horizontal de la isoterma real. Para otras presiones (que se indican mediante las líneas horizontales de la figura 3.11 arriba y abajo de P^{saturado}), la raíz más pequeña es un volumen líquido o "semejante a un líquido", y la más grande es un volumen de vapor o "semejante al vapor". La tercera raíz, que está entre los otros valores, no es importante.

[8] Johannes Diderik van der Waals (1837-1923). Físico holandés ganador del premio Nobel de Física en 1910.

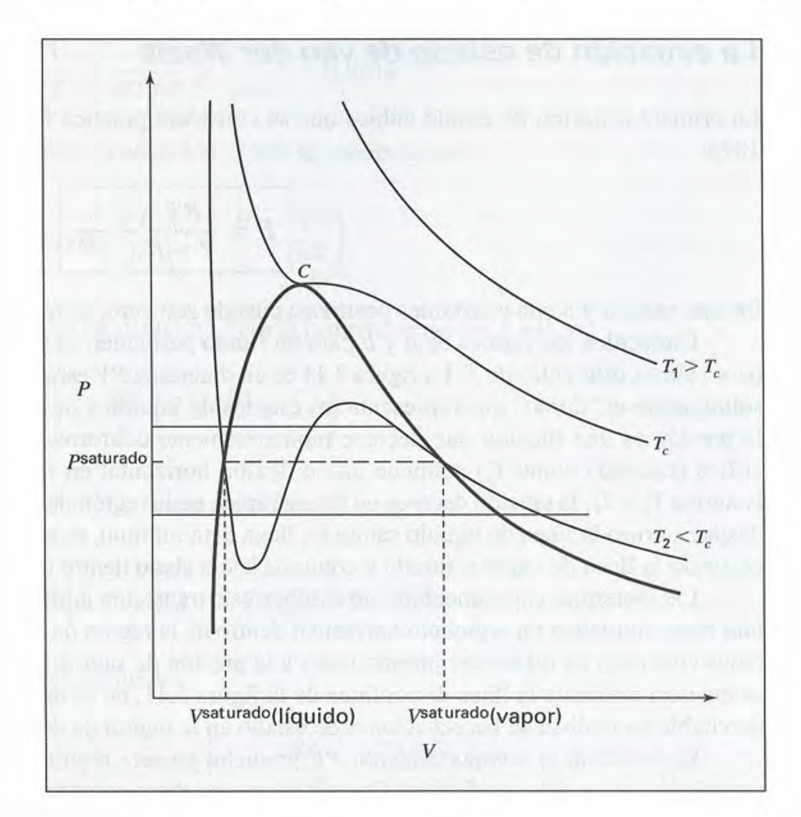


Figura 3.11: Isotermas proporcionadas por una ecuación cúbica de estado.

Una ecuación de estado cúbica genérica

Desde la introducción de la ecuación de van der Waals se han propuesto varias ecuaciones de estado cúbicas.[9] Todas son casos especiales de la ecuación:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\theta(V - \eta)}{(V - b)(V^2 + \kappa V + \lambda)}$$

Aquí, $b, \theta, \kappa, \lambda$ y η son parámetros que en general dependen de la temperatura y de la composición (para las mezclas). Aunque esta ecuación parece tener gran flexibilidad, posee limitaciones inherentes debido a su forma cúbica.[10] Ésta se reduce a la ecuación de van der Waals cuando $\eta = b$, $\theta = a$ y $\kappa = \lambda = 0$.

Una clase importante de ecuaciones cúbicas resulta de la ecuación anterior haciendo las designaciones:

$$\eta = b \qquad \theta = a(T) \qquad \kappa = (\epsilon + \sigma)b \qquad \lambda = \epsilon\sigma b^2$$

[9] Para una revisión, véase J. O. Valderrama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 1603-1618, 2003.

[10] M. M. Abbott, *AIChe J.*, vol. 19, pp. 596-601, 1973; *Adv. in Chem. Series 182*, K. C. Chao y R. L. Robinson, Jr., eds., pp. 47-70, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1979.

Así, ésta se transforma en una expresión general bastante útil como una *ecuación de estado cúbica genérica*, la cual se reduce a todas las otras ecuaciones de interés, pero bajo la designación de parámetros apropiados:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \tag{3.42}$$

Para una ecuación conocida, ϵ y σ son números puros, iguales para todas las sustancias, mientras que los parámetros $a(T)$ y b dependen de la sustancia. La dependencia de la temperatura de $a(T)$ se especifica para cada ecuación de estado. Para la ecuación de van der Waals, $a(T) = a$, es una constante que depende del tipo de sustancia, y $\epsilon = \sigma = 0$.

Determinación de los parámetros de la ecuación de estado

Las constantes en una ecuación de estado para una sustancia particular es posible evaluarlas mediante un ajuste de la información *PVT* disponible. No obstante, para las ecuaciones de estado cúbicas, las estimaciones adecuadas usualmente se encuentran a partir de los valores para las constantes críticas T_c y P_c. Ya que la isoterma crítica exhibe una inflexión horizontal en el punto crítico, podemos imponer las condiciones matemáticas:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T;\mathrm{cr}} = 0 \tag{3.43}$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T;\mathrm{cr}} = 0 \tag{3.44}$$

donde el subíndice "cr" denota el punto crítico. Derivando la ecuación (3.42) produce expresiones para ambas derivadas, las cuales se pueden igualar a cero para $P = P_c$, $T = T_c$ y $V = V_c$. La ecuación de estado puede escribirse para las condiciones críticas. Estas tres ecuaciones contienen cinco constantes: P_c, V_c, T_c, $a(T_c)$ y b. Entre las diferentes maneras de tratar estas ecuaciones, la más adecuada es la eliminación de V_c para obtener expresiones que relacionen $a(T_c)$ y b a P_c y T_c. La razón es que P_c y T_c son conocidas con más precisión que V_c.

Un procedimiento equivalente pero más directo se ilustra para la ecuación de van der Waals. Puesto que $V = V_c$ para cada una de las tres raíces en el punto crítico,

$$(V - V_c)^3 = 0$$

o

$$V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2V - V_c^3 = 0 \tag{A}$$

La ecuación (3.41), escrita para ($T = T_c$, $P = P_c$) y desarrollada en forma polinomial, es:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c} = 0 \tag{B}$$

donde los parámetros a y b son dependientes de la sustancia, pero independientes de la temperatura.

Al comparar término a término las ecuaciones (A) y (B) se obtienen tres ecuaciones:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \tag{C}$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c} \tag{D}$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c} \tag{E}$$

Al resolver la ecuación (D) para a, combinar el resultado con la ecuación (E) y resolver para b se encuentra que:

$$a = 3P_cV_c^2 \qquad\qquad b = \frac{1}{3}V_c$$

Sustituyendo a b en la ecuación (C) se puede encontrar a V_c, la que después se elimina de las ecuaciones para a y b:

$$V_c = \frac{3}{8}\frac{RT_c}{P_c} \qquad a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{P_c} \qquad b = \frac{1}{8}\frac{RT_c}{P_c}$$

Aunque con estas ecuaciones no se obtienen los mejores resultados posibles, sí proporcionan valores razonables que casi siempre se pueden determinar, ya que las temperaturas y presiones críticas (en contraste con la gran cantidad de información PVT) con frecuencia son conocidas o se calculan de manera fiable.

La sustitución de V_c en la ecuación para el factor de compresibilidad crítico la reduce inmediatamente a:

$$Z_c \equiv \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

Resulta un solo valor para Z_c, el cual es apropiado de igual manera para todas las sustancias, cada vez que se encuentran los parámetros de una ecuación de estado de dos parámetros mediante la imposición de las restricciones críticas. Se encuentran valores diferentes para las distintas ecuaciones de estado, como se indica en la tabla 3.1. Por desgracia, los valores así obtenidos por lo general no están de acuerdo con los calculados a partir de los valores experimentales de T_c, P_c y V_c; de hecho, cada especie química tiene su propio valor de Z_c. Además, casi todos los valores proporcionados en la tabla B.1 del apéndice B para diferentes sustancias son más pequeños que cualquiera de los valores obtenidos a partir de las ecuaciones en la tabla 3.1.

Un procedimiento análogo que se puede aplicar a la cúbica genérica, ecuación (3.42), produce expresiones para los parámetros $a(T_c)$ y b. Para la anterior,

$$a(T_c) = \Psi \frac{R^2T_c^2}{P_c}$$

Este resultado se puede extender a temperaturas diferentes de la crítica mediante la introducción de una función adimensional $\alpha(T_r)$, que es igual a uno en la temperatura crítica. Así

$$\boxed{a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c}} \tag{3.45}$$

La función $\alpha(T_r)$ es una expresión empírica, específica para una ecuación de estado particular (tabla 3.1). El parámetro b se conoce por:

$$\boxed{b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}} \tag{3.46}$$

En estas ecuaciones Ω y Ψ son números puros e independientes de la sustancia, que se determinan para una ecuación de estado particular a partir de los valores asignados a ϵ y σ.

El desarrollo moderno de las ecuaciones de estado cúbicas se inició en 1949 con la publicación de la ecuación Redlich/Kwong (RK):[11]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \tag{3.47}$$

donde $a(T)$ se conoce por la ecuación (3.45) con $\alpha(T_r) = T_r^{-1/2}$.

[11] Otto Redlich y J. N. S. Wong, *Chem. Rev.*, vol. 44, pp. 233-244, 1949.

Teorema de estados correspondientes; factor acéntrico

Las observaciones experimentales muestran que los factores de compresibilidad Z para diferentes fluidos exhiben una conducta similar cuando se correlacionan con una función de *temperatura reducida* T_r y una *presión reducida* P_r; por **definición**,

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c} \qquad \text{y} \qquad P_r \equiv \frac{P}{P_c}$$

Estas coordenadas termodinámicas adimensionales proporcionan las bases para la forma más simple del *teorema de estados correspondientes*:

> **Todos los fluidos, cuando se les compara con la misma temperatura y presión reducidas, tienen aproximadamente el mismo factor de compresibilidad y todos se desvían del comportamiento del gas ideal casi al mismo grado.**

Las correlaciones de estados correspondientes de Z están basadas en este teorema y se conocen como correlaciones de *dos parámetros,* porque requieren del uso de los dos parámetros reducidos T_c, y P_c. Aunque estas correlaciones están cerca de ser exactas para *fluidos simples* (argón, kriptón y xenón) se observan desviaciones sistemáticas para fluidos más complejos. Los resultados mejoran de manera apreciable a partir de la introducción de un tercer parámetro de estados correspondientes (además de T_c, y P_c), característico de la estructura molecular; el más popular de estos parámetros es el *factor acéntrico* ω, introducido por K. S. Pitzer y colaboradores.[12]

El factor acéntrico para una especie química pura está definido con respecto a su presión de vapor. Puesto que el logaritmo de la presión de vapor de un fluido puro es aproximadamente lineal en relación con el recíproco de la temperatura absoluta,

$$\frac{d \log P_r^{\text{saturado}}}{d(1/T_r)} = \mathcal{S}$$

donde P_r^{saturado} es la presión de vapor reducida, T_r es la temperatura reducida, y $\mathcal{S}$ es la pendiente de una gráfica de $\log P_r^{\text{saturado}}$ en función de $1/T_r$. Observe que "log" denota un logaritmo de base 10.

Si el teorema de estados correspondientes con dos parámetros en general fuera válido, la pendiente $\mathcal{S}$ sería la misma para todos los fluidos puros. Sin embargo, no se ha observado que esto sea cierto; cada fluido tiene su propio valor característico de $\mathcal{S}$, que en principio puede servir como el tercer parámetro de estados correspondientes. No obstante, Pitzer observó que todos los datos de presión de vapor para los fluidos simples (Ar, Kr, Xe) se encuentran sobre la misma línea cuando se grafica $\log P_r^{\text{saturado}}$ en función de $1/T_r$, y que la línea pasa por $\log P_r^{\text{saturado}} = -1.0$ en $T_r = 0.7$. Esto se ilustra en la figura 3.12. Información para otros fluidos define otras líneas cuyas posiciones se fijan con respecto a la línea para fluidos simples (FS) mediante la diferencia:

$$\log P_r^{\text{saturado}}\,(\text{SF}) - \log P_r^{\text{saturado}}$$

El factor acéntrico se *define* como la diferencia evaluada en $T_r = 0.7$:

$$\boxed{\omega \equiv -1.0 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}} \tag{3.48}$$

Por lo tanto, ω se puede determinar para cualquier fluido a partir de T_c, P_c, y de una sola medición de la presión de vapor hecha a $T_r = 0.7$. Los valores para ω y las constantes críticas T_c, P_c y V_c para varios fluidos se encuentran en el apéndice B.

---

[12] La descripción completa se encuentra en K. S. Pitzer, *Thermodynamics,* 3a. ed., apéndice 3, McGraw-Hill, Nueva York.

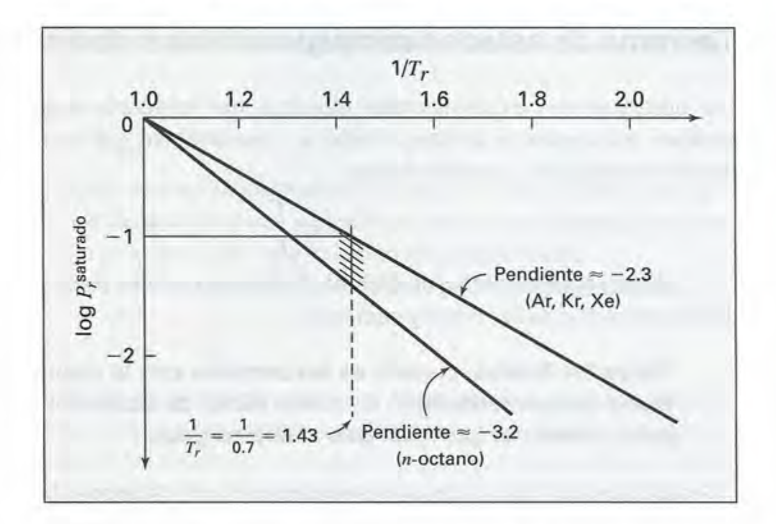


Figura 3.12: Dependencia aproximada con respecto a la temperatura de la presión de vapor reducida.

La definición de ω hace que su valor sea cero para el argón, kriptón y xenón, y la información experimental produce factores de compresibilidad para los tres fluidos que están correlacionados por las mismas curvas cuando Z se representa como una función de T_r y P_r. Ésta es la premisa básica del siguiente *teorema de estados correspondientes con tres parámetros*:

> **Todos los fluidos que tienen el mismo valor ω, cuando se les compara con la misma T_r y P_r tienen el mismo valor de Z, y todos se desvían del comportamiento de gas ideal el mismo grado.**

Vapor y las raíces de la ecuación de estado cúbica genérica

Aunque es posible resolver en forma explícita para sus tres raíces, la ecuación de estado cúbica genérica, ecuación (3.42), en la práctica usualmente se resuelve mediante procedimientos iterativos.[13] Los problemas de convergencia se evitan más fácil cuando la ecuación se reacomoda en una forma adecuada para encontrar una raíz en particular. Para la raíz más grande, es decir, un volumen de vapor o de algo parecido, la ecuación (3.42) se multiplica por $(V - b)/RT$. Ésta entonces se puede escribir como:

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(T)}{P}\frac{V - b}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \tag{3.49}$$

La solución para V se puede encontrar mediante ensayo, iteración o con una rutina de un paquete de software. Una estimación inicial para V es el valor del gas ideal RT/P. Para la iteración, este valor se sustituye de V en el lado derecho de la ecuación (3.49). El valor resultante de V en el lado izquierdo se regresa después al lado derecho y el proceso continúa hasta que el cambio en V es adecuadamente pequeño.

Una ecuación para Z, equivalente a la (3.49) se obtiene a través de la sustitución $V = ZRT/P$. Además, la definición de dos cantidades adimensionales conduce a la simplificación. Así,

[13] Estos procedimientos se encuentran integrados dentro de los paquetes de software de las computadoras para cálculos técnicos. Con estos paquetes es posible calcular V mediante una rutina en ecuaciones como la (3.42) con muy poca labor mental de cómo fue hecho. Sin embargo, debe tenerse especial cuidado con la pregunta de si las respuestas en realidad son razonables.

$\beta \equiv \dfrac{bP}{RT}$ (3.50)	$q \equiv \dfrac{a(T)}{bRT}$ (3.51)

Mediante estas sustituciones, en la ecuación (3.49) se obtiene:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)} \tag{3.52}$$

Con las ecuaciones (3.50) y (3.51) en combinación con las ecuaciones (3.45) y (3.46) se obtiene:

$\beta = \Omega \dfrac{P_r}{T_r}$ (3.53)	$q = \dfrac{\Psi\, \alpha(T_r)}{\Omega\, T_r}$ (3.54)

La solución iterativa de la ecuación (3.52) inicia con el valor de $Z = 1$ sustituido en el lado derecho. El valor calculado de Z se regresa al lado derecho y el proceso continúa hasta la convergencia. El valor final de Z produce el valor del volumen mediante $V = ZRT/P$.

Líquido y las raíces de la ecuación de estado cúbica genérica

Con la ecuación (3.49) es posible resolver para V en el numerador de la fracción final obteniendo:

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma b)\left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)}\right] \tag{3.55}$$

Esta ecuación con un valor inicial de $V = b$ en el lado derecho, converge por iteración a una raíz de líquido o de algo parecido.

Una ecuación para Z que equivale a la (3.55) se obtiene cuando la ecuación (3.52) se resuelve para Z en el numerador de la fracción final:

$$Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)\left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta}\right) \tag{3.56}$$

Para la iteración, un valor inicial de $Z = \beta$ se sustituye en el lado derecho. Una vez que Z se conoce, la raíz del volumen es $V = ZRT/P$.

Las ecuaciones de estado que expresan a Z en función de T_r y P_r se dice que deben ser *generalizadas*, debido a su campo de aplicación general para todos los gases y los líquidos. Es posible presentar cualquier ecuación de estado en esta forma para proporcionar una correlación generalizada para las propiedades de los fluidos. Esto permite el cálculo de valores de la propiedad a partir de información muy limitada. Las ecuaciones de estado, como la de van der Waals y la de Redlich/Kwong, que expresan a Z sólo como funciones de T_r y P_r, producen correlaciones de estado correspondientes de dos parámetros. La ecuación de Soave/Redlich/Kwong (SRK)[14] y la de Peng/Robinson (PR),[15] en las que el factor acéntrico se introduce a través de la función $\alpha(T_r; \omega)$ como un parámetro adicional, produce correlaciones de estados correspondientes con tres parámetros. Las asignaciones numéricas para los parámetros ϵ, σ, Ω y Ψ, para ambas ecuaciones y para las ecuaciones de van der Waals y de Redlich/Kwong, se proporcionan en la tabla 3.1. También se dan expresiones para $\alpha(T_r; \omega)$ para las ecuaciones SRK y PR.

[14] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.

[15] D. Y. Peng y D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, pp. 59-64, 1976.

Tabla 3.1: Asignación de parámetros para las ecuaciones de estado

Para su uso con las ecuaciones (3.49) a (3.56)

Ecuación de estado	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{SRK}(T_r;\omega)^\dagger$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{PR}(T_r;\omega)^\ddagger$	$1+\sqrt{2}$	$1-\sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740

$^\dagger\ \alpha_{SRK}(T_r;\omega) = \left[1+(0.480+1.574\omega-0.176\omega^2)(1-T_r^{1/2})\right]^2$

$^\ddagger\ \alpha_{PR}(T_r;\omega) = \left[1+(0.37464+1.5422\omega-0.26992\omega^2)(1-T_r^{1/2})\right]^2$

Ejemplo 3.9

Teniendo en cuenta que la presión de vapor para el *n*-butano a 350 K es 9.4573 bar, encuentre los volúmenes molares de *a*) vapor saturado y *b*) líquido saturado de *n*-butano en estas condiciones, mediante la ecuación de Redlich/Kwong.

Solución 3.9

A partir de los valores de T_c y P_c para el *n*-butano del apéndice B, se obtiene:

$$T_r = \frac{350}{425.1} = 0.8233 \qquad \text{y} \qquad P_r = \frac{9.4573}{37.96} = 0.2491$$

El parámetro q se conoce por la ecuación (3.54) con Ω, Ψ y $\alpha\,(T_r)$ para la ecuación RK de la tabla 3.1:

$$q = \frac{\Psi T_r^{-1/2}}{\Omega T_r} = \frac{\Psi}{\Omega} T_r^{-3/2} = \frac{0.42748}{0.08664}(0.8233)^{-3/2} = 6.6048$$

El parámetro β se determina a partir de la ecuación (3.53):

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} = \frac{(0.08664)(0.2491)}{0.8233} = 0.026214$$

a) Para el vapor saturado, escribiendo la forma RK de la ecuación (3.52) lo que resulta por sustitución de valores apropiados para ϵ y σ de la tabla 3.1:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{(Z-\beta)}{Z(Z+\beta)}$$

La iteración con un valor inicial Z = 1 converge en Z = 0.8305. Así,

$$V^v = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.8305)(83.14)(350)}{9.4573} = 2\,555 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Un valor experimental es 2 482 cm^3 mol^{-1}.

b) Para el líquido saturado se aplica la ecuación (3.56) en su forma RK:

$$Z = \beta + Z(Z + \beta)\left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta}\right)$$

o

$$Z = 0.026214 + Z(Z + 0.026214)\frac{(1.026214 - Z)}{(6.6048)(0.026214)}$$

La etapa inicial es la sustitución de $Z = \beta$ en el lado derecho de esta ecuación. La iteración conduce a la convergencia en el valor Z = 0.04331. De donde,

$$V^l = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.04331)(83.14)(350)}{9.4573} = 133.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Un valor experimental es 115.0 cm^3 mol^{-1}.

Por comparación, los valores de V^v y V^l calculados con las condiciones del ejemplo 3.9 para las cuatro ecuaciones de estado cúbicas se resumen de la siguiente forma:

V^v/cm^3 mol^{-1}					V^l/cm^3 mol^{-1}				
Exp.	vdW	RK	SRK	PR	Exp.	vdW	RK	SRK	PR
2 482	2 667	2 555	2 520	2 486	115.0	191.0	133.3	127.8	112.6

Las ecuaciones de Soave/Redlich/Kwong y de Peng/Robinson fueron desarrolladas en forma específica para cálculos de equilibrio vapor/líquido (sección 14.2).

Las raíces de las ecuaciones de estado se encuentran en forma más fácil con un paquete de software como Mathcad® o Maple®, en que la iteración es una parte integral de la rutina de solución de la ecuación. Se puede requerir de los valores iniciales o de frontera más apropiados para la raíz que nos interese. Un programa Mathcad® para solucionar el ejemplo 3.9 está dado en el apéndice D.2.

3.6 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA GASES

Las correlaciones generalizadas tienen un uso muy extendido. Las más populares son las desarrolladas por Pitzer y colaboradores para el factor de compresibilidad Z y para el segundo coeficiente virial *B*.[16]

[16] Véase Pitzer, *op. cit.*

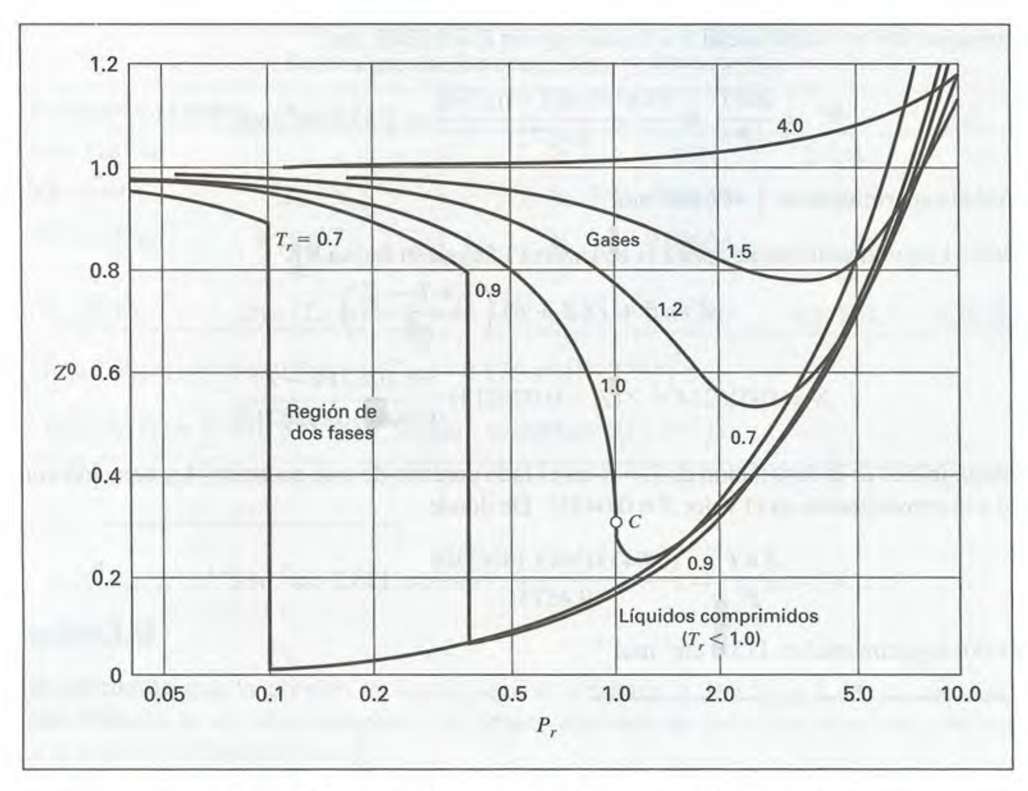


Figura 3.13: La correlación de Lee/Kesler para $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$.

Correlaciones de Pitzer para el factor de compresibilidad

La correlación para Z toma la forma:

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \tag{3.57}$$

donde Z^0 y Z^1 son funciones de T_r y de P_r. Cuando $\omega = 0$, como es el caso de los fluidos simples, el segundo término desaparece, y Z^0 es idéntico a Z. Así, una correlación generalizada para Z como función de T_r y P_r, que está basada en información para el argón, el kriptón y el xenón, proporciona la relación $Z^0 = F^0(T_r, P_r)$. Por sí misma, ésta representa una correlación de estados correspondientes con *dos* parámetros para Z. Ya que el segundo término de la ecuación (3.57) es una corrección relativamente pequeña para esta correlación, su omisión no introduce grandes errores y es posible usar una correlación para Z^0 y así obtener estimaciones rápidas de Z, pero menos precisas que las que se consiguen a partir de una correlación de tres parámetros.

La ecuación (3.57) es una relación lineal simple entre Z y ω para valores conocidos de T_r y de P_r. La información experimental para Z, de fluidos que no son simples, que son graficados en función de ω a T_r y P_r constantes, producen líneas aproximadamente rectas y sus pendientes proporcionan valores para Z^1 a partir de los cuales es posible construir la función generalizada $Z^1 = F^1(T_r, P_r)$.

De las correlaciones disponibles del tipo Pitzer, la desarrollada por Lee y Kesler[17] es la más favorecida. Aunque su desarrollo se fundamenta en una forma modificada de la ecuación de estado de Benedict/Webb/

[17] B. I. Lee y M. G. Kesler, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 510-527, 1975.

Rubin, ésta adquiere la forma de las tablas que presentan los valores de Z^0 y Z^1 como funciones de T_r y de P_r, que se proporcionan en el apéndice E de las tablas E.1 a E.4. El uso de estas tablas con frecuencia requiere de interpolación, la cual se trata al inicio del apéndice F. La naturaleza de la correlación se indica en la figura 3.13, que es una gráfica de Z^0 en función de P_r para seis isotermas.

La correlación de Lee/Kesler proporciona resultados confiables para gases que son no polares o ligeramente polares; para éstos, los errores indicados no son mayores de 2 o 3%. Cuando se aplica a gases muy polares o asociados, se pueden esperar errores más grandes.

Los gases cuánticos (por ejemplo, hidrógeno, helio y neón) no se ajustan al mismo comportamiento de estados correspondientes como los fluidos normales. Algunas veces su análisis mediante las correlaciones acostumbradas se adapta a través del uso de parámetros críticos *eficaces* que son dependientes de la temperatura.[18] Para el hidrógeno, el gas cuántico más encontrado en los procesos químicos, las ecuaciones recomendadas son:

$$T_c/\text{K} = \frac{43.6}{1 + \dfrac{21.8}{2.016\,T}} \quad (\text{para el } H_2) \tag{3.58}$$

$$P_c/\text{bar} = \frac{20.5}{1 + \dfrac{44.2}{2.016\,T}} \quad (\text{para el } H_2) \tag{3.59}$$

$$V_c/\text{cm}^3\,\text{mol}^{-1} = \frac{51.5}{1 - \dfrac{9.91}{2.016\,T}} \quad (\text{para el } H_2) \tag{3.60}$$

donde T es la temperatura absoluta en kelvins. El uso de estos parámetros críticos *eficaces* para el hidrógeno requiere la especificación adicional de que $\omega = 0$.

Correlaciones de Pitzer para el segundo coeficiente virial

La naturaleza tabular de la correlación generalizada del factor de compresibilidad es una desventaja, pero la complejidad de las funciones Z^0 y Z^1 impide su representación exacta mediante ecuaciones sencillas. Sin embargo, es posible dar una expresión analítica aproximada de estas funciones para un intervalo limitado de presiones. La base para esto es la ecuación (3.38), la forma más simple de la ecuación virial:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \hat{B}\frac{P_r}{T_r} \tag{3.61}$$

donde $\hat{B}$ es un segundo coeficiente virial reducido, conocido por:

$$\hat{B} = \frac{BP_c}{RT_c} \tag{3.62}$$

[18] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria,* 3a. edición, pp. 172-173, Prentice-Hall PTR, Upper Saddle River, 1999.

Así, Pitzer y colaboradores recomiendan una segunda correlación, la cual produce valores para $\hat{B}$:

$$\hat{B} = B^0 + \omega B^1 \tag{3.63}$$

Al unir las ecuaciones (3.61) y (3.63) se obtiene:

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

Al comparar esta ecuación con la (3.57) se obtienen las identificaciones siguientes:

$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} \tag{3.64}$$

y

$$Z^1 = B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

Los segundos coeficientes viriales son funciones sólo de la temperatura, y de manera similar B^0 y B^1 son funciones sólo de la temperatura reducida. Se representan bien mediante las ecuaciones siguientes:[19]

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \tag{3.65}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \tag{3.66}$$

La forma más simple de la ecuación virial tiene validez sólo a presiones de bajas a moderadas, donde Z es una función lineal de la presión. Por lo tanto, la correlación generalizada del coeficiente virial es útil sólo donde Z^0 y Z^1 son al menos aproximadamente funciones lineales de la presión reducida. En la figura 3.14 se compara la relación lineal de Z^0 en función de P_r como se conocen por las ecuaciones (3.64) y (3.65) con los valores de Z^0 de la correlación del factor de compresibilidad de Lee/Kesler, tablas E.1 y E.3. Las dos correlaciones difieren en menos de 2% en la región que está arriba de la línea punteada de la figura. Para temperaturas reducidas mayores que $T_r \approx 3$, parece ser que no hay límite en la presión. Para valores menores que T_r, el intervalo de presión permisible disminuye conforme se reduce la temperatura. Sin embargo, se alcanza un punto en $T_r \approx 0.7$, donde el intervalo de presión está limitado por la presión de saturación.[20] Esto se indica por el segmento que está en el extremo izquierdo de la línea. Se ignoran las contribuciones más pequeñas de Z^1 a las correlaciones. En vista de la incertidumbre asociada con cualquier correlación generalizada, las desviaciones en Z^0 no mayores de 2% son irrelevantes.

La simplicidad relativa de la correlación generalizada del coeficiente virial la hace muy recomendable. Por otra parte, las temperaturas y presiones de operación de varios procesos químicos se encuentran dentro de la región donde no se desvían en una cantidad significativa de la correlación del factor de compresibilidad. Al igual que la correlación generadora, ésta es más exacta para especies no polares, y menos para moléculas altamente polares y asociadas.

[19] Estas correlaciones aparecieron por vez primera en 1975 en la tercera edición de este libro, como una comunicación personal de M. M. Abbott, quien las desarrolló.

[20] Aunque las tablas de Lee/Kesler del apéndice E exhiben valores para el vapor sobrecalentado y el líquido subenfriado, no proporcionan valores en condiciones de saturación.

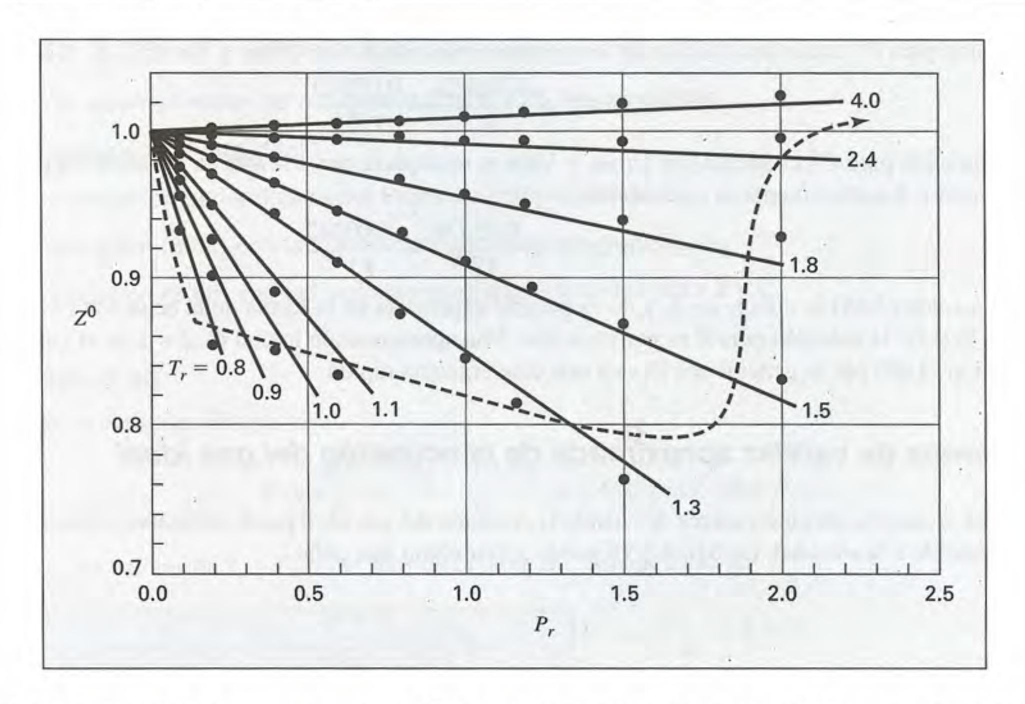


Figura 3.14: Comparación de correlaciones para Z^0. La correlación del coeficiente virial se representa por medio de líneas rectas; la correlación de Lee/Kesler mediante los puntos. En la región por encima de la línea discontinua, las dos correlaciones difieren por menos de 2%.

Correlaciones para el tercer coeficiente virial

La información precisa para los terceros coeficientes viriales es bastante más escasa que para los segundos coeficientes viriales. No obstante, aparecen en la literatura correlaciones generalizadas para los terceros coeficientes viriales.

La ecuación (3.40) puede escribirse:

$$Z = 1 + B\rho + C\rho^2 \tag{3.67}$$

donde $\rho = 1/V$ es la densidad molar. Al volverse a escribir en forma reducida, esta ecuación se convierte en:

$$Z = 1 + \hat{B}\frac{P_r}{T_r Z} + \hat{C}\left(\frac{P_r}{T_r Z}\right)^2 \tag{3.68}$$

donde el segundo coeficiente virial reducido está definido por la ecuación (3.62) y el tercer coeficiente virial reducido se define como:

$$\hat{C} \equiv \frac{C P_c^2}{R^2 T_c^2}$$

Una correlación tipo Pitzer para $\hat{C}$ se escribe:

$$\hat{C} = C^0 + \omega C^1 \tag{3.69}$$

Una expresión para C^0 como una función de temperatura reducida la dan Orbey y Vera:[21]

$$C^0 = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_r} - \frac{0.00313}{T_r^{10.5}} \tag{3.70}$$

Aquí, la expresión para C^1 conocida por Orbey y Vera se reemplaza por una que en términos algebraicos es más simple, pero numéricamente es equivalente:

$$C^1 = -0.02676 + \frac{0.05539}{T_r^{2.7}} - \frac{0.00242}{T_r^{10.5}} \tag{3.71}$$

La ecuación (3.68) es cúbica en Z, y no es posible expresarla en la forma de la ecuación (3.57). Al especificarse T_r y P_r, la solución para Z es por iteración. Una aproximación inicial de $Z = 1$ en el lado derecho de la ecuación (3.68) por lo general nos lleva a una convergencia rápida.

Condiciones de validez aproximada de la ecuación del gas ideal

Con frecuencia surge la pregunta acerca de cuándo la ecuación del gas ideal puede utilizarse como una aproximación razonable a la realidad. La figura 3.15 puede servir como una guía.

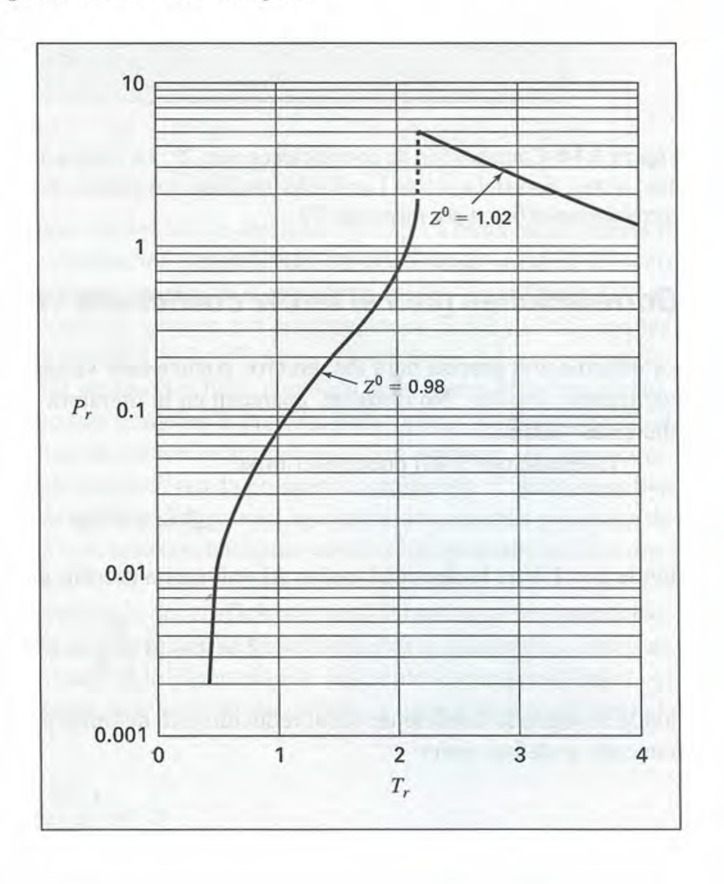


Figura 3.15: Región donde Z^0 reside entre 0.98 y 1.02, y la ecuación del gas ideal es una aproximación razonable.

[21] H. Orbey y J. H. Vera, *AIChE J.*, vol. 29, 107-113, 1983.

Ejemplo 3.10

Determine el volumen molar de *n*-butano a 510 K y 25 bar mediante:

a) La ecuación del gas ideal.

b) La correlación generalizada del factor de compresibilidad.

c) La ecuación (3.61) con la correlación generalizada para $\hat{B}$.

d) La ecuación (3.68) con las correlaciones generalizadas para $\hat{B}$ y $\hat{C}$.

Solución 3.10

a) Por la ecuación del gas ideal,

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14)(510)}{25} = 1{,}696.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

b) De los valores de T_c y P_c conocidos en la tabla B.1 del apéndice B,

$$T_r = \frac{510}{425.1} = 1.200 \qquad P_r = \frac{25}{37.96} = 0.659$$

La interpolación en las tablas E.1 y E.2 proporciona:

$$Z^0 = 0.865 \qquad Z^1 = 0.038$$

Así, mediante la ecuación (3.57) con $\omega = 0.200$,

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.865 + (0.200)(0.038) = 0.873$$

y

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.873)(83.14)(510)}{25} = 1{,}480.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Si se desprecia el término secundario, Z^1, $Z = Z^0 = 0.865$. Así, con la correlación de estados correspondientes de dos parámetros se obtiene $V = 1\,467.1$ cm^3 mol^{-1}, que es 1% menor que el valor conocido por la correlación de tres parámetros.

c) Los valores de B^0 y B^1 se conocen por las ecuaciones (3.65) y (3.66):

$$B^0 = -0.232 \qquad B^1 = 0.059$$

De las ecuaciones (3.63) y (3.61) se obtiene:

$$\hat{B} = B^0 + \omega B^1 = -0.232 + (0.200)(0.059) = -0.220$$

$$Z = 1 + (-0.220)\frac{0.659}{1.200} = 0.879$$

de la cual se obtiene $V = 1\,489.1$ cm^3 mol^{-1}, un valor que es 1% mayor que el conocido por la correlación del factor de compresibilidad.

d) Los valores de C^0 y C^1 están dados por las ecuaciones (3.70) y (3.71):

$$C^0 = 0.0339 \qquad C^1 = 0.0067$$

Por lo tanto, la ecuación (3.69) nos da:

$$\hat{C} = C^0 + \omega C^1 = 0.0339 + (0.200)(0.0067) = 0.0352$$

Con este valor de $\hat{C}$ y el valor de $\hat{B}$ del inciso *c*), la ecuación (3.68) se convierte en,

$$Z = 1 + (-0.220)\left(\frac{0.659}{1.200Z}\right) + (0.0352)\left(\frac{0.659}{1.200Z}\right)^2$$

o

$$Z = 1 - \frac{0.121}{Z} + \frac{0.0106}{Z^2}$$

De donde, $Z = 0.876$ y $V = 1\,485.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

El valor de V difiere del que corresponde al inciso *c*) en aproximadamente 0.2%. Un valor experimental para V es 1 480.7 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. De manera significativa, los resultados de los incisos *b*), *c*) y *d*) se encuentran en excelente concordancia. La mutua correlación de estas condiciones se sugiere en la figura 3.14.

Ejemplo 3.11

¿Qué presión se genera cuando se almacena 1(lb mol) de metano en un volumen de 2(pie)^3 a 122(°F)? Apoye sus cálculos en lo siguiente:

a) La ecuación del gas ideal.

b) La ecuación de Redlich/Kwong.

c) Una correlación generalizada.

Solución 3.11

a) Por la ecuación del gas ideal,

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(0.7302)(122 + 459.67)}{2} = 212.4(\text{atm})$$

b) La presión se conoce por la ecuación de Redlich/Kwong que es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \tag{3.47}$$

Los valores de $a(T)$ y b se desarrollan de las ecuaciones (3.45) y (3.46), donde $\alpha(T_r) = T_r^{-1/2}$ en la ecuación (3.45). Con los valores de T_c y P_c del apéndice B convertidos a (R) y (atm),

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{581.67}{343.1} = 1.695$$

$$a = 0.42748\frac{(1.695)^{-1/2}(0.7302)^2(343.1)^2}{45.4} = 453.94(\text{atm})(\text{pie})^6$$

$$b = 0.08664\frac{(0.7302)(343.1)}{45.4} = 0.4781(\text{pie})^3$$

Sustituyendo los valores numéricos en la ecuación de Redlich/Kwong, se obtiene:

$$P = \frac{(0.7302)(581.67)}{2 - 0.4781} - \frac{453.94}{(2)(2 + 0.4781)} = 187.49(\text{atm})$$

c) Ya que en este caso la presión es alta, la elección apropiada es la correlación del factor de compresibilidad. En ausencia de un valor conocido para P_r, el procedimiento iterativo se apoya en la siguiente ecuación:

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{Z(0.7302)(581.67)}{2} = 212.4\,Z$$

Ya que $P = P_c P_r = 45.4\,P_r$, esta ecuación será:

$$Z = \frac{45.4P_r}{212.4} = 0.2138\,P_r \qquad \text{o} \qquad P_r = \frac{Z}{0.2138}$$

Se puede suponer un valor inicial para Z, digamos $Z = 1$. Ésta da $P_r = 4.68$, y permite calcular con la ecuación (3.57) un valor nuevo de Z a partir de los valores interpolados en las tablas E.3 y E.4 a la temperatura reducida de $T_r = 1.695$. Con este valor nuevo de Z se calcula un valor reciente de P_r, y el procedimiento continúa hasta que no ocurra ningún cambio significativo de un paso al siguiente. El valor final de Z que se encuentra es de 0.890 para $P_r = 4.14$. Éste se puede confirmar por la sustitución en la ecuación (3.57) de los valores para Z^0 y Z^1 de las tablas E.3 y E.4, interpolados en $P_r = 4.14$ y $T_r = 1.695$. Con $\omega = 0.012$,

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.887 + (0.012)(0.258) = 0.890$$

$$P = \frac{ZRT}{V} = \frac{(0.890)(0.7302)(581.67)}{2} = 189.0(\text{atm})$$

Porque el factor acéntrico es pequeño, las correlaciones del factor de compresibilidad con dos y tres parámetros difieren un poco. Tanto la ecuación de Redlich/Kwong como la correlación generalizada del factor de compresibilidad proporcionan respuestas muy próximas al valor experimental de 185(atm). La ecuación del gas ideal produce un resultado que es mayor en 14.6%.

Ejemplo 3.12

Una masa de 500 g de amoniaco gaseoso está contenida en un recipiente de 30 000 cm^3 sumergido en un baño a temperatura constante de 65 °C. Calcule la presión del gas mediante:

a) La ecuación del gas ideal; *b*) una correlación generalizada.

Solución 3.12

El volumen molar del amoniaco en el recipiente es:

$$V = \frac{V^t}{n} = \frac{V^t}{m/M} = \frac{30\,000}{500/17.02} = 1\,021.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

a) Por la ecuación del gas ideal,

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{(83.14)(65 + 273.15)}{1\,021.2} = 27.53 \text{ bar}$$

b) Ya que la presión reducida es menor ($P_r \approx 27.53/112.8 = 0.244$), la correlación generalizada del coeficiente virial debe ser suficiente. Los valores de B^0 y B^1 se conocen por las ecuaciones (3.65) y (3.66), con $T_r = 338.15/405.7 = 0.834$:

$$B^0 = -0.482 \qquad B^1 = -0.232$$

Sustituyendo $\omega = 0.253$ en la ecuación (3.63) se obtiene:

$$\hat{B} = -0.482 + (0.253)(-0.232) = -0.541$$

$$B = \frac{\hat{B}RT_c}{P_c} = \frac{-(0.541)(83.14)(405.7)}{112.8} = -161.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Resolviendo para P de la ecuación (3.38):

$$P = \frac{RT}{V - B} = \frac{(83.14)(338.15)}{1\,021.2 + 161.8} = 23.76 \text{ bar}$$

No es necesario encontrar una solución iterativa, porque B es independiente de la presión. El valor calculado de P corresponde a una presión reducida de $P_r = 23.76/112.8 = 0.211$. La figura 3.14 confirma que el uso de la correlación generalizada del coeficiente virial es apropiado.

Información experimental indica que la presión es de 23.82 bar para las condiciones conocidas. De este modo, la ecuación del gas ideal produce una respuesta que es mayor en casi 15%, mientras que la correlación del coeficiente virial proporciona una respuesta de conformidad considerable con el experimento, aun cuando el amoniaco es una molécula polar.

3.7 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA LÍQUIDOS

Aunque los volúmenes molares de los líquidos son posibles de calcularse por medio de ecuaciones cúbicas de estado, con frecuencia los resultados no son muy exactos. De cualquier modo, la correlación de Lee/Kesler incluye información para líquidos subenfriados, y la figura 3.13 ilustra curvas tanto para líquidos como para gases. Los valores de ambas fases se proporcionan en las tablas E.1 a E.4. No obstante, recuerde que esta correlación es la más adecuada para fluidos no polares y ligeramente polares.

Además, están disponibles ecuaciones generalizadas para la estimación de volúmenes molares de líquidos *saturados*. La ecuación más simple, propuesta por Rackett,[22] es un ejemplo:

$$V^{\text{saturado}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \tag{3.72}$$

En ocasiones es útil una forma alternativa de esta ecuación:

$$Z^{\text{saturado}} = \frac{P_r}{T_r} Z_c^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \tag{3.73}$$

La única información que se requiere son las constantes críticas, conocidas en la tabla B.1. Por lo regular los resultados tienen una exactitud de 1 o 2%.

Lydersen, Greenkorn y Hougen[23] desarrollaron una correlación de estados correspondientes con dos parámetros para la estimación del volumen de líquidos. Ésta proporciona una correlación de densidad reducida ρ_r como una función de la temperatura y la presión reducidas. Por definición,

$$\rho_r \equiv \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V} \tag{3.74}$$

donde ρ_c es la densidad en el punto crítico. La correlación generalizada se muestra en la figura 3.16. Ésta es posible usarla de manera directa con la ecuación (3.74) para determinar los volúmenes de los líquidos si se conoce el valor del volumen crítico. Un mejor procedimiento consiste en usar un volumen líquido conocido (estado 1) y emplear la identidad,

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r_1}}{\rho_{r_2}} \tag{3.75}$$

donde V_2 = volumen requerido
V_1 = volumen conocido
ρ_{r_1}, ρ_{r_2} = densidades reducidas leídas de la figura 3.16

Este método da buenos resultados y sólo requiere de información experimental que usualmente está disponible. La figura 3.16 muestra de forma clara los efectos al aumentar la temperatura y la presión sobre la densidad del líquido conforme se acerca al punto crítico.

Las correlaciones para las densidades molares como funciones de la temperatura se conocen para varios líquidos puros por Daubert y colaboradores.[24]

---

[22] H. G. Rackett, *J. Chem. Eng. Data,* vol. 15, pp. 514-517, 1970; véase también C. F. Spencer y S. B. Adler, *ibid.*, vol. 23, pp. 82-89, 1978, para una revisión de las ecuaciones disponibles.

[23] A. L. Lydersen, R. A. Greenkorn y O. A. Hougen, "Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids", *Univ. Wisconsin, Eng. Expt. Sta. Rept. 4*, 1955.

[24] T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul y C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation,* Taylor & Francis, Bristol, PA, existente 1995.

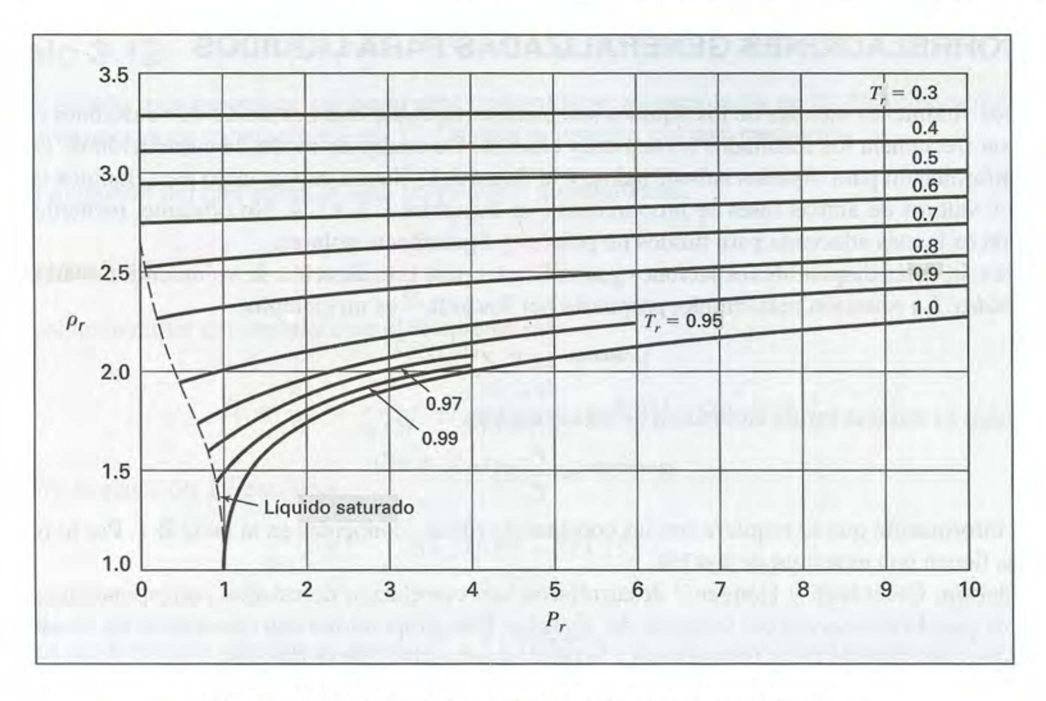


Figura 3.16: Correlación de densidad generalizada para líquidos.

Ejemplo 3.13

Para el amoniaco a 310 K, calcule la densidad de:

a) El líquido saturado; *b*) El líquido a 100 bar.

Solución 3.13

a) Aplique la ecuación (3.72) a la temperatura reducida, $T_r = 310/405.7 = 0.7641$. Con $V_C = 72.47$ y $Z_C = 0.242$ (de la tabla B.1),

$$V^{\text{saturado}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} = (72.47)(0.242)^{(0.2359)^{2/7}} = 28.33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para comparación, el valor experimental es de 29.14 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y difiere en 2.7%.

b) Las condiciones reducidas son:

$$T_r = 0.764 \qquad P_r = \frac{100}{112.8} = 0.887$$

Sustituyendo el valor $\rho_r = 2.38$ (de la figura 3.16), y V_C en la ecuación (3.74), se obtiene:

$$V = \frac{V_c}{\rho_r} = \frac{72.47}{2.38} = 30.45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

En comparación con el valor experimental de 28.6 $cm^3\ mol^{-1}$, este resultado es mayor en 6.5%.

Si comenzamos con el valor experimental de 29.14 $cm^3\ mol^{-1}$, para el líquido saturado a 310 K, se puede usar la ecuación (3.75). Para el líquido saturado a $T_r = 0.764$, $\rho_{r_1} = 2.34$ (de la figura 3.16). Con la sustitución de los valores conocidos en la ecuación (3.75) se obtiene:

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r_1}}{\rho_{r_2}} = (29.14)\left(\frac{2.34}{2.38}\right) = 28.65\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

En esencia, este resultado concuerda con el valor experimental.

La aplicación directa de la correlación Lee/Kesler con los valores de Z^0 y Z^1 interpolados de las tablas E.1 y E.2 conduce a un valor de 33.87 $cm^3\ mol^{-1}$, que tiene un error importante, sin duda, debido a la naturaleza altamente polar del amoniaco.

PROBLEMAS

3.1. Exprese la expansión volumétrica y la compresibilidad isotérmica como funciones de la densidad ρ y sus derivadas parciales. Para el agua a 50 °C y 1 bar, $\kappa = 44.18 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1}$. ¿A qué presión debe comprimirse el agua a 50 °C para que su densidad cambie 1%? Suponga que κ es independiente de P.

3.2. Por lo general, el coeficiente de expansión volumétrica β y la compresibilidad isotérmica κ dependen de T y P. Demuestre que:

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_P$$

3.3. Para una isoterma, la ecuación de Tait para líquidos se escribe como:

$$V = V_0\left(1 - \frac{AP}{B+P}\right)$$

donde V es el volumen molar o específico y V_0 es el volumen molar o específico hipotético a presión cero, mientras que A y B son constantes positivas. Encuentre una expresión para la compresibilidad isotérmica que sea consistente con esta ecuación.

3.4. Para el agua líquida la compresibilidad isotérmica es conocida por:

$$\kappa = \frac{c}{V(P+b)}$$

donde c y b son únicamente funciones de la temperatura. Si se comprime 1 kg de agua de manera isotérmica y reversible desde 1 hasta 500 bar a 60 °C, ¿cuánto trabajo se requiere? A 60 °C, b = 2 700 bar y $c = 0.125\ \text{cm}^3\ \text{g}^{-1}$.

3.5. Calcule el trabajo reversible hecho al comprimir 1(pie)^3 de mercurio a una temperatura constante de 32(°F), desde una presión de 1(atm) hasta 3 000 (atm). La compresibilidad isotérmica del mercurio a 32(°F) es:

$$\kappa/(\text{atm})^{-1} = 3.9 \times 10^{-6} - 0.1 \times 10^{-9} P(\text{atm})$$

3.6. Cinco kilogramos de tetracloruro de carbono líquido se someten a un cambio de estado isobárico, mecánicamente reversible a 1 bar, durante el cual la temperatura varía de 0 a 20 °C. Determine ΔV^t, W, Q, ΔH^t y ΔU^t. Suponga que las siguientes propiedades del tetracloruro de carbono líquido a 1 bar y 0 °C son independientes de la temperatura: $\beta = 1.2 \times 10^{-3}$ K^{-1}, $C_P = 0.84$ kJ kg^{-1} K^{-1}, y $\rho =$ 1 590 kg m^{-3}.

3.7. Una sustancia para la que κ es una constante, se somete a un proceso isotérmico, mecánicamente reversible del estado inicial (P_1, V_1) al estado final (P_2, V_2), donde V es el volumen molar.

a) A partir de la definición de κ demuestre que la trayectoria del proceso está descrita por:

$$V = A(T)\exp(-\kappa P)$$

b) Determine una expresión exacta que proporcione el trabajo isotérmico hecho sobre 1 mol de esta sustancia con κ constante.

3.8. Un mol de gas ideal con $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$ se expande de $P_1 = 8$ bar y $T_1 = 600$ K a $P_2 = 1$ bar por cada una de las trayectorias siguientes:

a) Volumen constante; *b*) temperatura constante; *c*) en forma adiabática.

Suponiendo reversibilidad mecánica, calcule W, Q, ΔU y ΔH para cada proceso. Dibuje cada trayectoria en un solo diagrama PV.

3.9. Un gas ideal, inicialmente a 600 K y 10 bar, se somete a un ciclo mecánicamente reversible de cuatro etapas en un sistema cerrado. En la etapa 12, la presión decrece isotérmicamente a 3 bar; en la etapa 23, la presión disminuye a volumen constante a 2 bar; en la etapa 34, el volumen disminuye a presión constante, y en la etapa 41, el gas regresa en forma adiabática a su estado inicial. Considere: $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

a) Dibuje el ciclo en un diagrama PV.
b) Determine (donde no se tienen) tanto a T como a P para los estados 1, 2, 3 y 4.
c) Calcule Q, W, ΔU y ΔH para cada etapa del ciclo.

3.10. Un gas ideal, con $C_P = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$, cambia de $P = 1$ bar y $V_1^t = 12$ m^3 a $P_2 = 12$ bar y V_2^t = 1 m^3 mediante los procesos mecánicamente reversibles siguientes:

a) Compresión isotérmica.
b) Compresión adiabática seguida por enfriamiento a presión constante.
c) Compresión adiabática seguida por enfriamiento a volumen constante.
d) Calentamiento a volumen constante seguido por enfriamiento a presión constante.

e) Enfriamiento a presión constante seguido por calentamiento a volumen constante.

Calcule Q, W, ΔU^t y ΔH^t para cada uno de los procesos, y dibuje las trayectorias de todos los procesos en un solo diagrama PV.

3.11. El *gradiente térmico ambiental dT/dz* caracteriza la variación local de la temperatura con la altura en la atmósfera terrestre. La presión atmosférica varía con la elevación de acuerdo con la fórmula hidrostática.

$$\frac{dP}{dz} = -\mathcal{M}\rho g$$

donde $\mathcal{M}$ es la masa molar, ρ es la densidad molar y g es la aceleración local de la gravedad. Suponga que la atmósfera es un gas ideal, con T relacionada a P por la fórmula politrópica, ecuación (3.35*c*). Desarrolle una expresión para el gradiente térmico ambiental en relación con $\mathcal{M}$, g, R y δ.

3.12. Se llena con gas un tanque previamente vacío mediante una línea a presión constante. Desarrolle una expresión que relacione la temperatura del gas en el tanque con la temperatura T' del gas en la línea. Suponga que el gas es ideal con capacidades caloríficas constantes e ignore la transferencia de calor entre el gas y el tanque. Los balances de masa y energía para este problema se consideran en el ejemplo 2.13.

3.13. Demuestre cómo las ecuaciones (3.36) y (3.37) se reducen a las expresiones apropiadas para los cuatro valores particulares de δ enumerados después de la ecuación (3.37).

3.14. Un tanque contiene un volumen de 0.1 m^3 de aire a 25 °C y 101.33 kPa. El tanque está conectado a una línea de aire comprimido que proporciona aire en condiciones constantes de 45 °C y 1 500 kPa. Una válvula en la línea se agrieta, así que el aire fluye con bastante lentitud hacia dentro del tanque hasta que la presión se equilibra con la presión de la línea. Si el proceso ocurre muy lentamente, de tal manera que la temperatura se mantiene a 25 °C, ¿cuánto calor se pierde desde el tanque? Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.15. Gas a T y P constantes está contenido en una línea de suministro conectada, mediante una válvula, a un tanque cerrado que contiene el mismo gas a una presión menor. La válvula se abre permitiendo que el gas fluya hacia dentro del tanque y después se cierra una vez más.

a) Desarrolle una ecuación general que relacione a n_1 y n_2, las moles (o masas) de gas en el tanque al principio y al final del proceso, con las propiedades U_1 y U_2, la energía interna del gas al principio y al final del proceso, y H', la entalpía del gas en la línea de suministro y a Q, el calor transferido a la sustancia en el tanque durante el proceso.

b) Reduzca la ecuación general a su forma más simple para el caso especial de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes.

c) Además, reduzca la ecuación de *b*) para el caso $n_1 = 0$.

d) Después reduzca la ecuación de *c*) para el caso en que, también $Q = 0$.

e) Considerando al nitrógeno como un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$, aplique la ecuación apropiada para el que una alimentación estable de nitrógeno a 25 °C y 3 bar fluye hacia dentro de un tanque vacío de 4 m^3 de volumen, y calcule las moles de nitrógeno que fluyen hacia dentro del tanque para igualar las presiones para dos casos:

1) Suponga que no fluye calor del gas al tanque o a través de las paredes del mismo.
2) El tanque pesa 400 kg, está perfectamente aislado, tiene una temperatura inicial de 25 °C, cuenta con calor específico de 0.46 kJ kg^{-1} K^{-1} y es calentado por el gas, por lo que siempre estará a la temperatura del gas en el tanque.

3.16. Desarrolle ecuaciones para determinar la temperatura final del gas que permanece en un tanque, después de que se extrajo gas desde una presión inicial P_1 hasta una presión final P_2. Las cantidades conocidas son la temperatura inicial, el volumen del tanque, la capacidad calorífica del gas, la capacidad calorífica total del contenido del tanque, P_1 y P_2. Suponga que el tanque siempre está a la temperatura del gas que permanece en éste y que está perfectamente aislado.

3.17. Un tanque rígido no conductor, con un volumen de 4 m^3, se divide en dos partes desiguales separadas por una membrana delgada. Un lado de la membrana, que representa 1/3 del tanque, contiene gas nitrógeno a 6 bar y 100 °C, y el otro lado, que representa 2/3 del tanque, está vacío. La membrana se rompe y el gas llena el tanque.

a) ¿Cuál es la temperatura final del gas? ¿Cuánto trabajo se hace? ¿El proceso es reversible?
b) Describa un proceso reversible mediante el cual el gas pueda regresar a su estado inicial. ¿Cuánto trabajo se hace?

Suponga que el nitrógeno es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.18. Un gas ideal, inicialmente a 30 °C y 100 kPa, experimenta los siguientes procesos cíclicos en un sistema cerrado:

a) En un proceso mecánicamente reversible, primero hay una compresión adiabática a 500 kPa, a continuación un enfriamiento a presión constante de 500 kPa hasta 30 °C, y al final una expansión isotérmica hasta su estado original.
b) El ciclo experimenta los mismos cambios de estado, pero cada etapa es irreversible con una eficiencia de 80% en comparación con la del correspondiente proceso mecánicamente reversible. *Nota:* la etapa inicial puede no ser más larga que el adiabático.

Calcule Q, W, ΔU y ΔH para cada etapa del proceso y para todo el ciclo. Considere $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.19. Un metro cúbico de un gas ideal a 600 K y 1 000 kPa se expande hasta alcanzar cinco veces su volumen inicial de la siguiente manera:

a) Mediante un proceso isotérmico mecánicamente reversible.
b) Mediante un proceso adiabático mecánicamente reversible.

c) Mediante un proceso adiabático, irreversible, en el cual la expansión se hace contra una presión restringente de 100 kPa.

Para cada caso calcule la temperatura y presión final y el trabajo realizado por el gas. $C_P = 21$ J mol^{-1} K^{-1}.

3.20. Un mol de aire, inicialmente a 150 °C y 8 bar, se somete a los cambios mecánicamente reversibles siguientes. Se expande isotérmicamente a una presión tal que cuando se enfría hasta 50 °C a volumen constante, su presión final es de 3 bar. Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$. Calcule W, Q, ΔU y ΔH.

3.21. Un gas ideal fluye en estado estacionario por un tubo horizontal. No se añade calor ni se hace trabajo de flecha. El área de la sección transversal del tubo cambia con la longitud, lo cual hace que cambie la velocidad. Deduzca una ecuación que relacione la temperatura con la velocidad del gas. Si por una sección del tubo pasa nitrógeno a 150 °C a una velocidad de 2.5 m s^{-1}, ¿cuál es su temperatura en otra sección donde su velocidad es de 50 m s^{-1}? Sea $C_P = (7/2)R$.

3.22. Un mol de gas ideal, inicialmente a 30 °C y 1 bar, cambia a 130 °C y 10 bar mediante tres distintos procesos mecánicamente reversibles:

a) El gas se calienta primero a volumen constante hasta que su temperatura es de 130 °C; a continuación, se comprime isotérmicamente hasta que su presión es de 10 bar.
b) El gas se calienta primero a presión constante hasta que su temperatura es de 130 °C; a continuación, se comprime isotérmicamente hasta 10 bar.
c) El gas se comprime primero isotérmicamente hasta 10 bar; a continuación, se calienta a presión constante hasta 130 °C.

Calcule Q, W, ΔU y ΔH en cada caso. Considere $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$. En otro caso, considere $C_P = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$.

3.23. Un mol de gas ideal, inicialmente a 30 °C y 1 bar, experimenta los cambios mecánicamente reversibles siguientes. Se comprime de manera isotérmica hasta un punto tal que cuando se calienta a volumen constante hasta 120 °C, su presión final es de 12 bar. Calcule Q, W, ΔU y ΔH para el proceso. Tome $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.24. Un proceso consta de dos etapas: 1) un mol de aire a T = 800 K y P = 4 bar se enfría a volumen constante hasta T = 350 K. 2) Después el aire se calienta a presión constante hasta que su temperatura llega a 800 K. Si este proceso de dos etapas se reemplaza por una sola expansión isotérmica del aire desde 800 K y 4 bar hasta una presión final P, ¿cuál es el valor de P que hace que el trabajo de los dos procesos sea el mismo? Suponga reversibilidad mecánica y considere el aire como un gas ideal con $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.25. El siguiente es un esquema para encontrar el volumen interno V_B^t, de un cilindro de gas. El cilindro se llena con un gas a baja presión P_1, y se conecta mediante una línea y válvula pequeñas a un tanque de referencia evacuado y de volumen conocido V_A^t.

La válvula se abre y el gas fluye por la línea hacia el tanque de referencia. Después de que el sistema regresa a su temperatura inicial, un transductor sensible a la presión proporciona un valor para el cambio de presión ΔP en el cilindro. Determine el volumen del cilindro V_B^t a partir de la información siguiente: *a*) $V_A^t = 256$ cm^3; *b*) $AP/P_1 = -0.0639$.

3.26. Un cilindro horizontal, no conductor y cerrado, contiene un pistón flotante no conductor y sin fricción, que divide al cilindro en dos secciones, *A* y *B*. Las dos secciones contienen masas iguales de aire, inicialmente en las mismas condiciones, $T_1 = 300$ K y $P_1 = 1$(atm). En la sección *A* se activa un elemento de calentamiento eléctrico y la temperatura del aire aumenta lentamente: T_A en la sección *A* debido a la transferencia de calor, y T_B en la sección *B* debido a la compresión adiabática provocada por el movimiento lento del pistón. Considere el aire como un gas ideal con $C_P = R$, y sea n_A el número de moles de aire contenidos en la sección *A*. Para el proceso descrito, evalúe uno de los conjuntos de cantidades siguientes:

a) T_A, T_B y Q/n_A, si P(final) = 1.25(atm).
b) T_B, Q/n_A y P(final), si $T_A = 425$ K.
c) T_A, Q/n_A y P(final), si $T_B = 325$ K.
d) T_A, T_B y P(final), si $Q/n_A = 3$ kJ mol^{-1}.

3.27. Un mol de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes se somete a un proceso arbitrario mecánicamente reversible. Muestre que:

$$\Delta U = \frac{1}{\gamma - 1}\Delta(PV)$$

3.28. Deduzca una ecuación para el trabajo hecho por la compresión isotérmica mecánicamente reversible de 1 mol de gas, desde una presión inicial P_1 hasta una presión final P_2 cuando la ecuación de estado es la expansión virial [ecuación (3.11)] truncada a:

$$Z = 1 + B'P$$

¿Cómo se compara este resultado con la ecuación que corresponde al gas ideal?

3.29. Cierto gas se describe mediante la ecuación de estado:

$$PV = RT + \left(b - \frac{\theta}{RT}\right)P$$

Aquí, b es una constante y θ es una función sólo de T. Para este gas, determine las expresiones para la compresibilidad isotérmica κ y el coeficiente de presión térmica $(\partial P/\partial T)_V$. Estas expresiones deben contener sólo T, P, θ, $d\theta/dT$ y constantes.

3.30. Para el cloruro de metilo a 100 °C, el segundo y tercer coeficientes viriales son:

$$B = -242.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = 25\,200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

Calcule el trabajo de compresión isotérmica, mecánicamente reversible de 1 mol de cloruro de metilo desde 1 hasta 55 bar a 100 °C. Apoye sus cálculos en las formas de la ecuación virial siguientes:

a)
$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

b)
$$Z = 1 + B'P + C'P^2$$

donde
$$B' = \frac{B}{RT} \qquad \text{y} \qquad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$$

¿Por qué no se obtiene el mismo resultado con ambas ecuaciones?

3.31. Cualquier ecuación de estado, que es válida para gases en el límite de presión cero, implica un conjunto completo de coeficientes viriales. Demuestre que el segundo y tercero coeficientes viriales implícitos en la ecuación de estado cúbica genérica, ecuación (3.42), son:

$$B = b - \frac{a(T)}{RT} \qquad\qquad C = b^2 + \frac{(\epsilon + \sigma)ba(T)}{RT}$$

Adapte el resultado para B a la ecuación de estado de Redlich/Kwong, expréselo en su forma reducida y compárelo numéricamente con la correlación generalizada para B para fluidos simples, ecuación (3.65). Analice sus resultados.

3.32. Calcule Z y V para el etileno a 25 °C y 12 bar mediante las ecuaciones siguientes:

a) La ecuación virial truncada [ecuación (3.40)], con los valores experimentales siguientes de los coeficientes viriales:

$$B = -140 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = 7\,200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

b) La ecuación virial truncada [ecuación (3.38)], con un valor de B obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.63)].
c) La ecuación de Redlich/Kwong.
d) La ecuación de Soave/Redlich/Kwong.
e) La ecuación de Peng/Robinson.

3.33. Calcule Z y V para el etano a 50 °C y 15 bar con las ecuaciones siguientes:

a) La ecuación virial truncada [ecuación (3.40)], con los valores experimentales siguientes de los coeficientes viriales:

$$B = -156.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = 9\,650 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

b) La ecuación virial truncada [ecuación (3.38)], con un valor de B obtenido a partir de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.63)].
c) La ecuación de Redlich/Kwong.
d) La ecuación de Soave/Redlich/Kwong.
e) La ecuación de Peng/Robinson.

3.34. Calcule Z y V para el hexafluoruro de azufre a 75 °C y 15 bar mediante las ecuaciones siguientes:

a) La ecuación virial truncada [ecuación (3.40)], con los valores experimentales siguientes de los coeficientes viriales:

$$B = -194 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = 15\,300 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

b) La ecuación virial truncada [ecuación (3.38)], con un valor de B obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.63)].
c) La ecuación de Redlich/Kwong.
d) La ecuación de Soave/Redlich/Kwong.
e) La ecuación de Peng/Robinson.

Para el hexafluoruro de azufre, $T_c = 318.7$ K, $P_c = 37.6$ bar, $V_c = 198$ cm^3 mol^{-1}, y $\omega = 0.286$.

3.35. Determine Z y V para el vapor a 250 °C y 1 800 kPa a partir de lo siguiente:

a) Mediante la ecuación virial truncada [ecuación (3.40)] con los valores experimentales siguientes de los coeficientes viriales:

$$B = -152.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = -5\,800 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

b) Con la ecuación virial truncada [ecuación (3.38)], con un valor de B obtenido de la correlación generalizada de Pitzer [ecuación (3.63)].
c) Mediante las tablas de vapor (apéndice F).

3.36. Con respecto a las expansiones viriales, ecuaciones (3.11) y (3.12), demuestre que:

$$B' = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,P=0} \qquad \text{y} \qquad B = \left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_{T,\rho=0}$$

donde $\rho \equiv 1/V$.

3.37. Cuando la ecuación (3.12) se trunca a *cuatro* términos, describe con exactitud la información volumétrica para el gas metano a 0 °C con:

$$B = -53.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad C = 2\,620 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \qquad D = 5\,000 \text{ cm}^9 \text{ mol}^{-3}$$

a) Use esta información para preparar una gráfica de Z en función de P para metano a 0 °C de 0 a 200 bar.
b) ¿Para qué presiones las ecuaciones (3.38) y (3.39) proporcionan buenas aproximaciones?

3.38. Calcule el volumen molar del líquido saturado y del volumen molar del vapor saturado mediante la ecuación de Redlich/Kwong para una de las condiciones y sustancias siguientes y compare los resultados con los valores encontrados mediante el empleo de las correlaciones generalizadas adecuadas.

a) Propano a 40 °C donde $P^{\text{saturado}} = 13.71$ bar.

b) Propano a 50 °C donde $P^{\text{saturado}} = 17.16$ bar.
c) Propano a 60 °C donde $P^{\text{saturado}} = 21.22$ bar.
d) Propano a 70 °C donde $P^{\text{saturado}} = 25.94$ bar.
e) *n*-butano a 100 °C donde $P^{\text{saturado}} = 15.41$ bar.
f) *n*-butano a 110 °C donde $P^{\text{saturado}} = 18.66$ bar.
g) *n*-butano a 120 °C donde $P^{\text{saturado}} = 22.38$ bar.
h) *n*-butano a 130 °C donde $P^{\text{saturado}} = 26.59$ bar.
i) Isobutano a 90 °C donde $P^{\text{saturado}} = 16.54$ bar.
j) Isobutano a 100 °C donde $P^{\text{saturado}} = 20.03$ bar.
k) Isobutano a 110 °C donde $P^{\text{saturado}} = 24.01$ bar.
l) Isobutano a 120 °C donde $P^{\text{saturado}} = 28.53$ bar.
m) Cloro a 60 °C donde $P^{\text{saturado}} = 18.21$ bar.
n) Cloro a 70 °C donde $P^{\text{saturado}} = 22.49$ bar.
o) Cloro a 80 °C donde $P^{\text{saturado}} = 27.43$ bar.
p) Cloro a 90 °C donde $P^{\text{saturado}} = 33.08$ bar.
q) Bióxido de azufre a 80 °C donde $P^{\text{saturado}} = 18.66$ bar.
r) Dióxido de azufre a 90 °C donde $P^{\text{saturado}} = 23.31$ bar.
s) Dióxido de azufre a 100 °C donde $P^{\text{saturado}} = 28.74$ bar.
t) Dióxido de azufre a 110 °C donde $P^{\text{saturado}} = 35.01$ bar.

3.39. Use la ecuación de Soave/Redlich/Kwong para calcular el volumen molar del líquido y del vapor saturados, para la sustancia y condiciones conocidas por uno de los incisos del problema 3.38, y compare sus resultados con los valores que se encuentran mediante las correlaciones generalizadas adecuadas.

3.40. Use la ecuación de Peng/Robinson para calcular los volúmenes molares del líquido y del vapor saturados para la sustancia y condiciones dadas por uno de los incisos del problema 3.38, y compare sus resultados con los valores que se encuentran mediante las correlaciones generalizadas adecuadas.

3.41. Calcule lo siguiente:

a) El volumen ocupado por 18 kg de etileno a 55 °C y 35 bar.
b) La masa de etileno contenida en un cilindro de 0.25 m^3 a 50 °C y 115 bar.

3.42. El volumen molar de la fase vapor de un compuesto particular se reporta como 23 000 $cm^3 \, mol^{-1}$ a 300 K y 1 bar. Ninguna otra información está disponible. Sin que suponga comportamiento de un gas ideal determine una estimación razonable del volumen molar del vapor a 300 K y 5 bar.

3.43. Con una buena aproximación, ¿cuál es el volumen molar del vapor de etanol a 480 °C y 6 000 kPa? ¿Cómo se compara este resultado con el valor que corresponde a un gas ideal?

3.44. Se utiliza un recipiente de 0.35 m^3 para almacenar propano líquido a su presión de vapor. Las consideraciones de seguridad dictan que a una temperatura de 320 K el líquido no debe ocupar más de 80% del volumen total del recipiente. Bajo estas condiciones determine las masas de vapor y de líquido dentro del recipiente. A 320 K la presión de vapor del propano es 16.0 bar.

3.45. Un tanque de 30 m^3 contiene 14 m^3 de n-butano líquido en equilibrio con su vapor a 25 °C. Estime la masa de vapor del n-butano contenida en el tanque. La presión de vapor del n-butano a la temperatura dada es 2.43 bar.

3.46. Calcule:

a) La masa de etano contenida en un recipiente de 0.15 m^3 a 60 °C y 14 000 kPa.
b) La temperatura a la que 40 kg de etano, almacenados en un recipiente de 0.15 m^3, ejercen una presión de 20 000 kPa.

3.47. ¿A qué presión debe llenarse un recipiente de 0.15 m^3 a 25 °C para guardar 40 kg de etileno?

3.48. Si 15 kg de H_2O se calientan a 400 °C en un recipiente de 0.4 m^3, ¿que presión se genera?

3.49. A un recipiente de 0.35 m^3 contiene vapor de etano a 25 °C y 2 200 kPa. Si el recipiente se calienta a 220 °C, ¿qué presión se genera dentro de él?

3.50. ¿Cuál es la presión en un recipiente de 0.5 m^3 cuando se carga con 10 kg de dióxido de carbono a 30 °C?

3.51. A un recipiente rígido, lleno a la mitad de su volumen con nitrógeno líquido en su punto normal de ebullición, se le permite calentarse a 25 °C. ¿Qué presión se desarrolla? El volumen molar del nitrógeno líquido en su punto normal de ebullición es 34.7 cm^3 mol^{-1}.

3.52. El volumen específico del isobutano líquido a 300 K y 4 bar es 1.824 cm^3 g^{-1}. Calcule el volumen específico a 415 K y 75 bar.

3.53. La densidad del n-pentano líquido es 0.630 g cm^{-3} a 18 °C y 1 bar. Estime su densidad a 140 °C y 120 bar.

3.54. Calcule la densidad del etanol líquido a 180 °C y 200 bar.

3.55. Estime el cambio de volumen en la vaporización del amoniaco a 20 °C. A esta temperatura, la presión de vapor del amoniaco es 857 kPa.

3.56. La información PVT es posible adquirirse mediante el procedimiento siguiente. La masa m de una sustancia de masa molar M se introduce en un recipiente de volumen total V^t conocido y térmicamente controlado. Al sistema se le permite alcanzar el equilibrio, y se miden la temperatura T y la presión P.

a) Aproximadamente, ¿qué porcentajes de error se pueden permitir en las variables observadas (m, M, V^t y P) si el error máximo permisible en el factor de compresibilidad Z es ±1%?
b) Aproximadamente, ¿qué porcentajes de error se permiten en las variables observadas si el error máximo permisible en los valores calculados del segundo coeficiente virial B es ±1%? Suponga que Z 0.9 y que los valores de B se calculan mediante la ecuación (3.39).

3.57. Para un gas descrito por la ecuación de Redlich/Kwong y para una temperatura mayor que T_c, desarrolle expresiones para las dos pendientes límite,

$$\lim_{P \to 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T \qquad \lim_{P \to \infty} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T$$

Observe que en el límite conforme $P \to 0, V \to \infty$, y que en el límite conforme $P \to \infty$, $V \to b$.

3.58. Si 140(pie)^3 de gas metano a 60(°F) y 1(atm) es equivalente a 1(gal) de gasolina como combustible para un motor de automóvil, ¿cuál sería el volumen del tanque que se necesita para mantener el metano a 3 000(psia) y 60(°F) en una cantidad equivalente a 10(gal) de gasolina?

3.59. Determine una buena estimación para el factor de compresibilidad Z de vapor saturado de hidrógeno a 25 K y 3.213 bar. Por comparación, un valor experimental es $Z = 0.7757$.

3.60. La *temperatura de Boyle* es aquella para la que:

$$\lim_{P \to 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = 0$$

a) Muestre que el segundo coeficiente virial B es cero a la temperatura de Boyle.
b) Use la correlación generalizada para B, ecuación (3.63), para estimar la temperatura de Boyle *reducida* para fluidos simples.

3.61. Se entrega gas natural (suponga metano puro) a una ciudad a través de un conducto con una relación volumétrica de 150 millones de pies cúbicos estándar por día. Las condiciones de entrega promedio son 50(°F) y 300(psia). Determine:

a) La relación de entrega volumétrica en pies cúbicos *reales* por día.
b) La relación de entrega molar en kmol por hora.
c) La velocidad del gas a las condiciones de entrega en m s^{-1}.

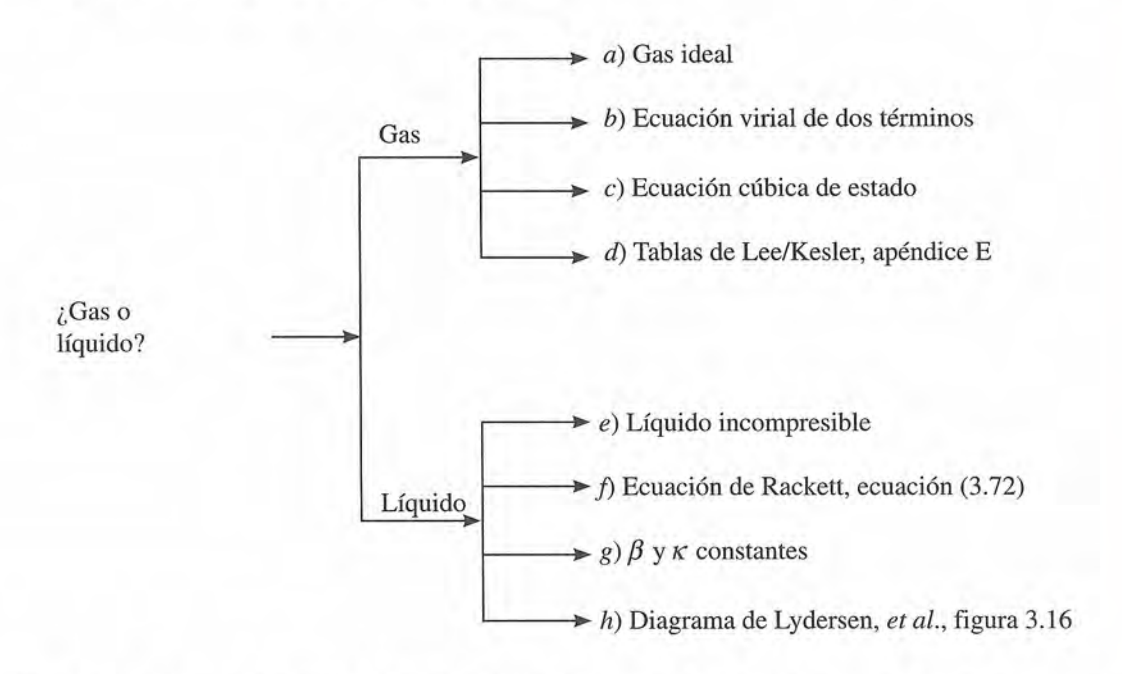
La tubería es de acero de 24(in), cédula 40, con un diámetro interior de 22.624(in). Las condiciones estándar son 60(°F) y 1 atm.

3.62. Algunas correlaciones de estados correspondientes usan el factor de compresibilidad crítica Z_c, más que el factor acéntrico ω, como un tercer parámetro. Las dos clases de correlación (uno basado en T_c, P_c y Z_c, el otro en T_c, P_c y ω) serían equivalentes donde exista una correspondencia uno a uno entre Z_c y ω. La información del apéndice B permite una prueba de esta correspondencia. Prepare una gráfica de Z_c en función de ω para ver qué tan bien Z_c se correlaciona con ω. Desarrolle una correlación lineal ($Z_c = a + b\omega$) para sustancias no polares.

3.63. La figura 3.3 sugiere que las isocoras (trayectorias de volumen constante) son líneas casi rectas en un diagrama PT. Muestre que los siguientes modelos implican isocoras lineales.

a) Ecuación para líquidos κ, $-\beta$ constante. *b*) Ecuación de gas ideal. *c*) Ecuación de van der Waals.

3.64. A continuación se muestra el *árbol de decisión de la ecuación de estado*. Para cada elemento discuta las condiciones más apropiadas para su uso.



3.65. Un gas ideal, inicialmente a 25 °C y 1 bar, se somete al siguiente proceso cíclico en un sistema cerrado:

a) En procesos mecánicamente reversibles primero se comprime de manera adiabática a 5 bar, a continuación se enfría a presión constante de 5 bar hasta 25 °C y por último se expande isotérmicamente a su presión original.
b) El ciclo es irreversible y cada etapa tiene una eficiencia de 80% en comparación con el correspondiente proceso que es mecánicamente reversible. El ciclo completo consiste en una etapa de compresión adiabática, una etapa de enfriamiento isobárico y una expansión isotérmica.

Calcule Q, W, ΔU y ΔH para cada etapa del proceso y para el ciclo. Considere que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

3.66. Demuestre que los segundos coeficientes viriales en serie de densidad pueden obtenerse a partir de información volumétrica isotérmica mediante la expresión:

$$B = \lim_{\rho \to 0} (Z - 1)/\rho \qquad \rho(\text{densidad molar}) \equiv 1/V)$$

3.67. Haga uso de la ecuación del problema anterior y la información de la tabla F.2 para obtener un valor de B para el agua a una de las siguientes temperaturas:

a) 300 °C *b*) 350 °C *c*) 400 °C

3.68. Obtenga los valores de Ω, ψ y Z_c dados en la tabla 3.1 para:

a) La ecuación de estado de Redlich/Kwong.
b) La ecuación de estado de Soave/Redlich/Kwong.
c) La ecuación de estado de Peng/Robinson.

3.69. Suponga que se tienen disponibles datos de Z en función de P_r a T_r constante. Demuestre que el segundo coeficiente virial reducido en serie de densidad puede obtenerse a partir de tales datos mediante la expresión:

$$\hat{B} = \lim_{P_r \to 0} (Z - 1)ZT_r / P_r$$

Sugerencia: fundamente el desarrollo en la expansión virial en densidad completa, ecuación (3.12).

3.70. Utilice el resultado del problema anterior y los datos de la tabla E.1 para obtener un valor de $\hat{B}$ para fluidos simples con $T_r = 1$. Compare el resultado con el valor dado por la ecuación (3.65).

3.71. La siguiente conversación fue escuchada en los pasillos de una importante compañía de ingeniería.

Ingeniero novato: "Hola, jefe. ¿Por qué tan contento?

Veterano: "Por fin le gané una apuesta a Uriel Ortega, del departamento de investigación. Me apostó que no se me podría ocurrir una estimación rápida pero precisa para el volumen molar del argón a 30 °C y 300 bar. Nada más fácil: utilicé la ecuación del gas ideal y obtuve aproximadamente 83 $cm^3\ mol^{-1}$. Uriel negó con la cabeza, pero pagó. ¿Qué piensas acerca de esto?

Ingeniero novato (consultando su texto de termodinámica): "Pienso que debe de estar en lo correcto".

El argón a las condiciones establecidas **no** es un gas ideal. Demuestre numéricamente por qué el veterano ganó la apuesta.

3.72. Cinco moles de carburo de calcio se combinan con 10 moles de agua en un recipiente cerrado, rígido, de alta presión y con un volumen vacío interno de 1 800 cm^3. Se produce gas de acetileno mediante la reacción:

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(s)$$

El recipiente contiene un embalaje con una porosidad de 40% para evitar la descomposición explosiva del acetileno. Las condiciones iniciales son de 25 °C y 1 bar, y la reacción llega a completarse. La reacción es exotérmica, pero debido a la transferencia de calor, la temperatura final es de sólo 125 °C. Determine la presión final en el recipiente.
Nota: a 125 °C el volumen molar del $Ca(OH)_2$ es de 33.0 $cm^3\ mol^{-1}$. Ignore los efectos de cualquier gas (por ejemplo, aire) que de manera inicial haya estado presente en dicho recipiente.

3.73. Se requiere almacenar 35 000 kg de propano, que es recibido como un gas a 10 °C y 1(atm). Se proponen dos opciones:

a) Almacenarlo como un gas a 10 °C y 1(atm).
b) Almacenarlo como un líquido en equilibrio con su vapor a 10 °C y 6.294(atm). Para este modo de almacenamiento, 90% del volumen del tanque es ocupado por líquido.

Compare las dos opciones, discutiendo los puntos a favor y en contra de cada una. Trate de ofrecer argumentos cuantitativos siempre que sea posible.

3.74. La definición del factor de compresibilidad Z, ecuación (3.10), puede escribirse de la forma más intuitiva:

$$Z \equiv \frac{V}{V(\text{gas ideal})}$$

donde ambos volúmenes se encuentran a las mismas T y P. Recuerde que un gas ideal es una sustancia modelo que tiene partículas sin fuerzas intermoleculares. Utilice la definición intuitiva de Z para sostener que:

a) Las atracciones intermoleculares promueven valores de $Z < 1$.
b) Las repulsiones intermoleculares promueven valores de $Z > 1$.
c) Un equilibrio de atracciones y repulsiones implica que $Z = 1$. (Nótese que un gas ideal es un caso especial para el que *no* hay atracciones ni repulsiones).

3.75. Escriba la forma general de una ecuación de estado como:

$$Z = 1 + Z_{\text{rep}}(\rho) - Z_{\text{atr}}(T, \rho)$$

donde $Z_{\text{rep}}(\rho)$ representa la contribución de las repulsiones y $Z_{\text{atr}}(T, \rho)$ representa la contribución de las atracciones. ¿Cuáles son las contribuciones repulsivas y de atracción de la ecuación de estado de van der Waals?

3.76. A continuación se proponen cuatro modificaciones a la ecuación de estado de van der Waals. ¿Son *razonables* algunas de estas modificaciones? Explique de manera cuidadosa por qué las afirmaciones del tipo "no es cúbica en el volumen", no son válidas.

a) $P = \dfrac{RT}{V - b} - \dfrac{a}{V}$

b) $P = \dfrac{RT}{(V - b)^2} - \dfrac{a}{V}$

c) $P = \dfrac{RT}{V(V - b)} - \dfrac{a}{V^2}$

d) $P = \dfrac{RT}{V} - \dfrac{a}{V^2}$

3.77. Con respecto al problema 2.43, suponga que el aire es un gas ideal y desarrolle una expresión en la que proporcione la temperatura del aire doméstico como una función del tiempo.

3.78. Una manguera de jardín con la válvula del agua y la boquilla cerradas se encuentra expuesta a los rayos del sol y llena de agua líquida. Al principio, el agua tiene una temperatura de 10 °C y 6 bar. Después de cierto tiempo la temperatura del agua asciende a 40 °C. Obedeciendo al incremento de temperatura y presión, así como a la elasticidad de la manguera, el diámetro interno de ésta se incrementa 0.35%. Calcule la presión final del agua en la manguera.

Datos: $\beta(\text{prom}) = 250 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$; $\kappa(\text{prom}) = 45 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1}$

Capítulo 4

Efectos térmicos

La transferencia de calor es una de las operaciones más comunes en la industria química. Considere, por ejemplo, la fabricación del etilenglicol (un agente anticongelante) mediante la oxidación de etileno a óxido de etileno y de su hidratación posterior a glicol. La reacción de oxidación catalítica resulta más efectiva cuando se realiza a temperaturas cercanas a 250 °C. Por lo tanto, los reactivos etileno y aire se calientan a esta temperatura antes de que entren al reactor. Para diseñar el precalentador es necesario saber cuánto calor se transfiere. Las reacciones de combustión del etileno con el oxígeno en la cama catalítica tienden a incrementar la temperatura. Sin embargo, si se elimina el calor del reactor, la temperatura no aumenta más de 250 °C. Las temperaturas superiores promueven la formación de CO_2, que es un producto no deseado. Para el diseño del reactor se requiere conocer la rapidez de transferencia de calor, y ésta depende de los efectos térmicos asociados con las reacciones químicas. El producto óxido de etileno se hidrata a glicol por la absorción en agua. El calor se desprende debido no sólo al cambio de fase y al proceso de disolución, sino también por una reacción de hidratación entre el óxido de etileno disuelto y el agua. Al final, el glicol se recupera del agua a través de la destilación, un proceso de vaporización y condensación que origina la separación de una solución en sus componentes.

Todos los efectos térmicos importantes se ilustran por medio del proceso, relativamente simple, de la fabricación de una sustancia química. A diferencia de los efectos del calor *sensible*, caracterizados por los cambios de temperatura, los efectos térmicos de una reacción química, la transición de fase, así como la formación y la separación de soluciones se determinan a partir de medidas experimentales hechas a temperatura constante. En este capítulo, la termodinámica se aplica a la evaluación de la mayoría de los efectos térmicos que acompañan a las operaciones físicas y químicas. No obstante, los efectos térmicos de los procesos de mezclado, que dependen de las propiedades termodinámicas de las mezclas, se tratan en el capítulo 12.

4.1 EFECTOS DEL CALOR SENSIBLE

La transferencia de calor a un sistema en el que no hay transiciones de fase, ni reacciones químicas o algún cambio en la composición, provoca que cambie la temperatura del sistema. Nuestro propósito es desarrollar relaciones entre la cantidad de calor transferida y el cambio de temperatura resultante.

Cuando el sistema es una sustancia homogénea de composición constante, la regla de la fase indica que al fijar los valores de dos propiedades intensivas se establece su estado. Por lo tanto, la energía interna molar o específica de una sustancia se puede expresar como una *función de las otras dos variables de estado.* Cuando

éstas se seleccionan en forma arbitraria como temperatura y volumen molar o específico, $U = U(T, V)$. De donde,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Como resultado de la ecuación (2.16), ésta será:

$$dU = C_V\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Existe la posibilidad de que el término final sea igual a cero bajo dos circunstancias:

- Para cualquier proceso a volumen constante sin importar la sustancia.
- Siempre que la energía interna sea independiente del volumen, sin considerar el proceso. Esto es verdadero para gases ideales y fluidos incompresibles, y aproximadamente cierto para gases a baja presión.

En cualquier caso, $$dU = C_V\, dT$$

y $$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT \tag{4.1}$$

Para un proceso a volumen constante mecánicamente reversible, $Q = \Delta U$, y la ecuación (2.19) se puede escribir para una mol o masa unitaria:

$$Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT$$

De manera similar, la entalpía molar o específica se expresa en función de la temperatura y de la presión. En tal caso, $H = H(T, P)$, y

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Como resultado de la ecuación (2.20), ésta será:

$$dH = C_P\, dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Una vez más, dos circunstancias permiten que el término final sea igual a cero:

- Para cualquier proceso a presión constante, sin importar la sustancia.
- Cada vez que la entalpía de la sustancia sea independiente de la presión, sin considerar el proceso. Esto es precisamente cierto para gases ideales, y aproximadamente válido para gases a baja presión.

En cualquier caso, $$dH = C_P\,dT$$

y
$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT \tag{4.2}$$

Por otra parte, $Q = \Delta H$ para procesos mecánicamente reversibles de sistema cerrado, a presión constante [ecuación (2.23)] y para la transferencia de calor en intercambiadores de flujo estable donde ΔE_P y ΔE_K son insignificantes y $W_s = 0$ [ecuación (2.33)]. En cualquier caso,

$$Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\,dT \tag{4.3}$$

La aplicación más común de esta ecuación en ingeniería es en la transferencia de calor en flujo estable.

Dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica

La evaluación de la integral de la ecuación (4.3) requiere el conocimiento de la dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica. Ésta, por lo general, se proporciona por una ecuación empírica; las dos expresiones más simples de valor práctico son:

$$\frac{C_P}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \qquad \text{y} \qquad \frac{C_P}{R} = a + bT + cT^{-2}$$

donde α, β y γ, así como a, b y c son constantes características de la sustancia particular. Con excepción del último término, estas ecuaciones tienen la misma forma. Por lo tanto, las combinamos para proporcionar una sola expresión:

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \tag{4.4}$$

Donde ya sea C o D es cero dependiendo de la sustancia considerada. Puesto que la relación C_P/R no tiene dimensiones, las unidades de C_P dependen de la elección de R.

Como se mostrará en el capítulo 6, para los gases se usa *la capacidad calorífica del gas ideal*, en lugar de la capacidad calorífica real en la evaluación de las propiedades termodinámicas como la entalpía. La razón es que la evaluación termodinámica de la propiedad se consigue en forma más conveniente siguiendo dos pasos: primero, se calculan los valores para un hipotético *estado del gas ideal*, en donde se usan las capacidades caloríficas del gas ideal; segundo, se hace una corrección de los valores del estado de gas ideal para que reflejen los valores del gas real. Un gas real será ideal en el límite conforme $P \to 0$; si continuara siendo ideal cuando se comprime a presiones finitas, existiría en un estado de gas ideal hipotético. Los gases en sus estados de gas ideal tienen propiedades que reflejan su estructura molecular al igual que en los gases reales. Por lo tanto, las capacidades térmicas del gas ideal (denotadas por C_P^{ig} y C_V^{ig}) son diferentes para gases distintos; aunque son funciones de la temperatura, son independientes de la presión.

Las capacidades caloríficas del gas ideal aumentan de manera uniforme conforme se incrementa la temperatura hacia un límite superior, el cual se alcanza cuando se excitan completamente todos los modos de movimiento molecular de traslación, rotación y vibración [véase la ecuación (16.18)]. En la figura 4.1 se muestra la influencia de la temperatura en C_P^{ig} para el argón, el nitrógeno, el agua y el dióxido de carbono. La dependencia de la temperatura se expresa en forma analítica mediante ecuaciones como la (4.4), que aquí se escribe como:

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

Los valores de los parámetros se dan en la tabla C.1 del apéndice C para varios gases orgánicos e inorgánicos comunes. En la literatura es posible encontrar ecuaciones más exactas pero más complejas.[1]

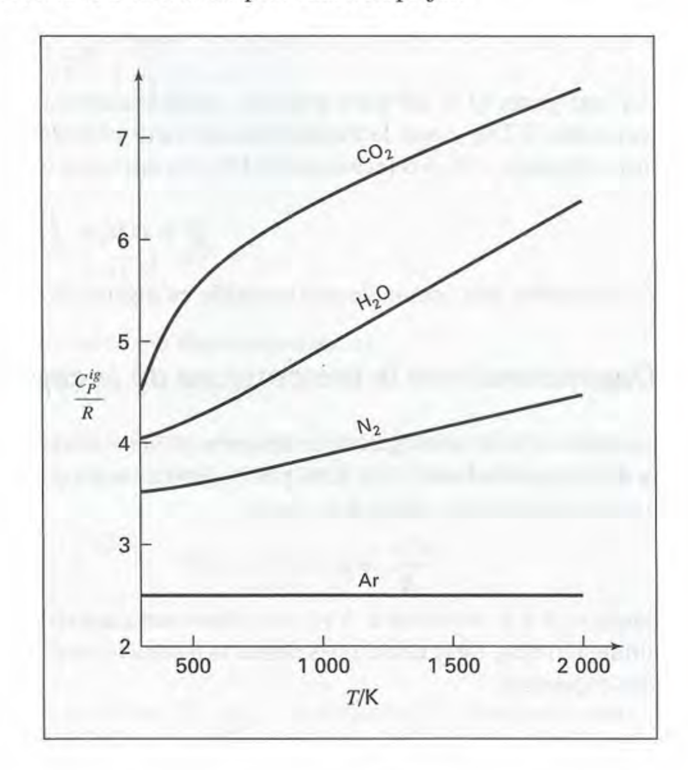


Figura 4.1: Capacidades caloríficas de gas ideal del argón, nitrógeno, agua y bióxido de carbono.

Como resultado de la ecuación (3.19), las dos capacidades caloríficas del gas ideal están relacionadas:

$$\frac{C_V^{ig}}{R} = \frac{C_P^{ig}}{R} - 1 \tag{4.5}$$

La dependencia de la temperatura de C_V^{ig}/R es consecuencia de la dependencia de la temperatura de C_P^{ig}/R.

Los efectos de la temperatura sobre C_P^{ig} o C_V^{ig} se obtienen de manera experimental; con frecuencia, se calculan mediante métodos de la mecánica estadística a partir de datos espectroscópicos y del conocimiento de la estructura molecular. Cuando no se tiene información experimental se emplean métodos de estimación, como los descritos por Reid, Prausnitz, Poling y O'Connell.[2]

Aunque las capacidades caloríficas del gas ideal son correctas para gases reales sólo a presión cero, la desviación de la idealidad de los gases reales rara vez es significativa en presiones por debajo de varios bar, y en este caso C_P^{ig} y C_V^{ig} por lo general son buenas aproximaciones de sus capacidades térmicas reales.

[1] Véase F. A. Aly y L. L. Lee, *Fluid Phase Equilibria,* vol. 6, pp. 169-179, 1981, y su bibliografía; véase también T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul y C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor & Francis, Bristol, PA, existente 1995.

[2] J. M. Prausnitz, B. E. Poling y J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5a. edición, capítulo 3, McGraw-Hill, Nueva York, 2001.

Ejemplo 4.1

Los parámetros enumerados en la tabla C.1 requieren del uso de temperaturas Kelvin en la ecuación (4.4). De esta forma, también se pueden desarrollar ecuaciones para usarse con temperaturas en °C, (R) y (°F), aunque son diferentes los valores de los parámetros. La capacidad calorífica molar del metano en estado de gas ideal está dada como una función de la temperatura en kelvins por:

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3} T - 2.164 \times 10^{-6} T^2$$

donde los valores de los parámetros se toman de la tabla C.1. Desarrolle una ecuación para C_P^{ig}/R con temperaturas en °C.

Solución 4.1

La relación entre las dos escalas de la temperatura es:

$$T\,K = t\,°C + 273.15$$

Por lo tanto, como una función de t,

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = 1.702 + 9.081 \times 10^{-3}(t + 273.15) - 2.164 \times 10^{-6}(t + 273.15)^2$$

o

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = 4.021 + 7.899 \times 10^{-3} t - 2.164 \times 10^{-6} t^2$$

Las mezclas de gases de composición constante se comportan exactamente como los gases puros. En una mezcla de gases ideales las moléculas carecen de alguna influencia entre sí, y cada gas existe de manera independiente de los otros. Debido a eso, la capacidad calorífica del gas ideal de una mezcla es la suma de las capacidades caloríficas ponderadas con la fracción mol de los gases individuales. De este modo, para los gases A, B y C la capacidad calorífica molar de una mezcla en el estado de gas ideal es:

$$C_{P_{\text{mezcla}}}^{ig} = y_A C_{P_A}^{ig} + y_B C_{P_B}^{ig} + y_C C_{P_C}^{ig} \tag{4.6}$$

donde $C_{P_A}^{ig}$, $C_{P_B}^{ig}$ y $C_{P_C}^{ig}$ son las capacidades caloríficas molares de A, B y C puras en estado de gas ideal y y_A, y_B y y_C representan las fracciones molares.

Al igual que ocurre con los gases, las capacidades caloríficas de los sólidos y líquidos se determinan de manera experimental. Los parámetros para la dependencia de la temperatura de C_P como se expresan mediante la ecuación (4.4) están dados para algunos sólidos y líquidos en las tablas C.2 y C.3 del apéndice C. Las correlaciones para las capacidades caloríficas de diversos sólidos y líquidos están dadas por Perry y Green, así como por Daubert y colaboradores.[3]

---

[3] R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7a. edición, sección 2, McGraw-Hill, Nueva York, 1997; T. E. Daubert *et al.*, *op. cit.*

Evaluación de la integral del calor sensible

La evaluación de la integral $\int C_P\,dT$ se consigue mediante la sustitución para C_P como función de T, seguida por la integración formal. Para los límites de las temperaturas de T_0 y T, el resultado se expresa en forma conveniente como:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2} T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{C}{3} T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \tag{4.7}$$

donde
$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

Dados T_0 y T, el cálculo de Q o ΔH es directo. Es menos directo el cálculo de T, dados T_0 y Q o ΔH. En este caso, un planteamiento iterativo es de utilidad. Al factorizar $(\tau - 1)$ de cada término del lado derecho de la ecuación (4.7) se obtiene:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \left[AT_0 + \frac{B}{2} T_0^2(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^3(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0} \right] (\tau - 1)$$

Ya que
$$\tau - 1 = \frac{T - T_0}{T_0}$$

ésta se puede escribir como:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \left[A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \right] (T - T_0)$$

Identificamos la cantidad entre los paréntesis rectangulares como $\langle C_P \rangle_H / R$, donde $\langle C_P \rangle_H$ se define como una *capacidad calorífica media*:

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2} \tag{4.8}$$

Debido a eso, la ecuación (4.2) se escribe como:

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T - T_0) \tag{4.9}$$

Los paréntesis angulares que contienen C_P se identifican como su valor medio; en tanto, el subíndice "H" denota un valor medio específico para cálculos de la entalpía y distingue esta capacidad calorífica media de una cantidad similar que será introducida en el siguiente capítulo.

La solución de la ecuación (4.9) para T da:

$$T = \frac{\Delta H}{\langle C_P \rangle_H} + T_0 \tag{4.10}$$

Un valor inicial para T (y por tanto de $\tau = T/T_0$) permite la evaluación de $\langle C_P \rangle_H$ mediante la ecuación (4.8). Al sustituir este valor en la ecuación (4.10) se obtiene un nuevo valor de T a partir del cual se vuelve a evaluar $\langle C_P \rangle_H$. La iteración continúa hasta la convergencia para un valor final de T.

Ejemplo 4.2

Calcule el calor necesario para aumentar la temperatura de 1 mol de metano de 260 a 600 °C en un proceso de flujo estable a una presión lo suficientemente baja para que el metano se considere un gas ideal.

Solución 4.2

La ecuación (4.3) en combinación con la (4.7) proporciona el resultado requerido. Los parámetros para C_P^{ig}/R se obtienen de la tabla C.1; las temperaturas son:

$$T_0 = 533.15 \text{ K} \qquad T = 873.15 \text{ K} \qquad \tau = \frac{873.15}{533.15} = 1.6377$$

De donde,

$$Q = \Delta H = R \int_{533.15}^{873.15} \frac{C_P^{ig}}{R} dT$$

$$Q = (8.314)\left[1.702\, T_0(\tau - 1) + \frac{9.081 \times 10^{-3}}{2} T_0^2(\tau^2 - 1) - \frac{2.164 \times 10^{-6}}{3} T_0^3(\tau^3 - 1)\right] = 19\,778 \text{ J}$$

Uso de las funciones definidas

La integral $\int (C_P/R) dT$ a menudo aparece en los cálculos termodinámicos. Por lo tanto, por razones de conveniencia, el lado derecho de la ecuación (4.7) se define como la función ICPH(T0,T;A,B,C,D) y se escribe una rutina de computadora para su evaluación. En tal caso la ecuación (4.7) será entonces:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT \equiv \text{ICPH(T0,T;A,B,C,D)}$$

El nombre de la función es ICPH, y las cantidades entre paréntesis son las variables T_0 y T, seguidas por los parámetros A, B, C y D. Cuando a estas cantidades se les asignan valores numéricos, la notación representa un valor para la integral. Así, para la evaluación de Q en el ejemplo 4.2:

$$Q = 8.314 \times \text{ICPH(533.15,873.15;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)} = 19\,778 \text{ J}$$

En el apéndice D se dan programas representativos de computadora para la evaluación de la integral. Para mayor flexibilidad, los programas también evalúan la cantidad adimensional $\langle C_P \rangle_H / R$ como se expresa mediante la ecuación (4.8). El lado derecho de esta ecuación es otra función, MCPH(T0,T;A,B,C,D). Con esta definición, la ecuación (4.8) será:

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = \text{MCPH(T0,T;A,B,C,D)}$$

Un valor numérico específico de esta función es:

$$\text{MCPH(533.15,873.15;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)} = 6.9965$$

representando a $\langle C_P \rangle_H / R$ para el metano en el cálculo del ejemplo 4.2. Mediante la ecuación (4.9),

$$\Delta H = (8.314)(6.9965)(873.15 - 533.15) = 19\ 778 \text{ J}$$

Ejemplo 4.3

¿Cuál será la temperatura final cuando se agrega una cantidad de calor de 0.4×10^6(Btu) a 25(lb mol) de amoniaco inicialmente a 500(°F) en un proceso de flujo estable a 1(atm)?

Solución 4.3

Si ΔH es el cambio de la entalpía para 1(lb mol), $Q = n\,\Delta H$ y

$$\Delta H = \frac{Q}{n} = \frac{0.4 \times 10^6}{25} = 16{,}000(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$$

La ecuación para la capacidad calorífica requiere que las temperaturas estén en kelvins; por lo tanto, se necesita convertir todas las unidades al sistema SI. Puesto que 1 J mol^{-1} es equivalente a $0.4299(\text{Btu})(\text{lb mol})^{-1}$, el resultado anterior se divide entre 0.4299:

$$\Delta H = 16\ 000/0.4299 = 37\ 218 \text{ J mol}^{-1}$$

Con
$$T_0 = \frac{500 + 459.67}{1.8} = 533.15 \text{ K}$$

A continuación, para cualquier valor de T:

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = \text{MCPH(533.15,T;3.578,3.020E-3,0.0,-0.186E+5)}$$

La iteración entre esta ecuación y la (4.10) comienza con un valor $T \geq T_0$, y converge al valor final:

$$T = 1\ 250 \text{ K} \qquad \text{o} \qquad 1\ 790\ (°\text{F})$$

4.2 CALORES LATENTES DE SUSTANCIAS PURAS

Cuando una sustancia pura se convierte al estado líquido desde el estado sólido o se vaporiza a partir de un estado líquido a presión constante, no hay cambio alguno en la temperatura; de cualquier modo, el proceso requiere la transferencia de una cantidad finita de calor a la sustancia. Estos efectos térmicos son llamados calor latente de fusión y calor latente de vaporización. De manera similar, existen calores de transición que acompañan el cambio de una sustancia de un estado sólido a otro; por ejemplo, el calor absorbido cuando los cristales rómbicos de azufre cambian a una estructura monoclínica a 95 °C y 1 bar es de 360 J por cada átomo-gramo.

La principal característica de estos procesos es la coexistencia de dos fases. De acuerdo con la regla de fase, un sistema de dos fases que está formado por una sola especie es univariante, y su estado intensivo se determina por la especificación de una sola propiedad intensiva. Así, el calor latente que acompaña a un cambio de fase es una función sólo de la temperatura, que está relacionada con otras propiedades del sistema mediante una ecuación termodinámica exacta:

$$\boxed{\Delta H = T\,\Delta V \frac{d\,P^{\text{saturado}}}{dT}} \tag{4.11}$$

donde para una especie pura a temperatura T,

ΔH = calor latente
ΔV = cambio de volumen que acompaña el cambio de fase
P^{saturado} = presión de saturación

La deducción de esta ecuación, conocida como ecuación de Clapeyron, se da en el capítulo 6.

Cuando se aplica la ecuación (4.11) a la vaporización de un líquido puro, $d\,P^{\text{saturado}}/dT$ es la pendiente de la curva de presión de vapor en función de la temperatura a la temperatura de interés, ΔV es la diferencia entre los volúmenes molares de vapor saturado y de líquido saturado, y ΔH es el calor latente de vaporización. Así, los valores de ΔH se pueden calcular a partir de la presión de vapor y de información volumétrica.

Los calores latentes también se miden de manera calorimétrica. Se dispone de valores experimentales para muchas sustancias a diferentes temperaturas.[4] Las correlaciones para los calores latentes de muchos compuestos en función de la temperatura están dados por Daubert y colaboradores.[5] Sin embargo, no siempre hay información disponible a la temperatura de interés, y en muchos casos tampoco se conoce información necesaria para aplicar la ecuación (4.11). En esta situación se usan métodos aproximados para estimar el efecto térmico que acompaña un cambio de fase. Debido a que los calores de vaporización son los más importantes desde un punto de vista práctico, han recibido mayor atención. Un procedimiento de uso común es el método de la contribución de grupo, conocido como UNIVAP.[6] Los métodos alternativos sirven para uno de dos propósitos:

- Predicción del calor de vaporización en el punto de ebullición normal, es decir, a una presión de 1 atmósfera estándar, definida como 101 325 Pa.

[4] V. Majer y V. Svoboda, IUPAC Chemical Data Series No. 32, Blackwell, Oxford, 1985; R. H. Perry y D. Green, *op. cit.*, sección 2.

[5] T. E. Daubert *et al.*, *op. cit.*

[6] M. Klüppel, S. Schultz y P. Ulbig, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 102, pp. 1-15, 1994.

- Estimación del calor de vaporización a cualquier temperatura a partir del valor conocido a una temperatura particular.

Estimaciones burdas de los calores latentes de vaporización para líquidos puros en sus puntos de ebullición normal están dadas por la *regla de Trouton*:

$$\frac{\Delta H_n}{RT_n} \sim 10$$

donde T_n es la temperatura absoluta del punto de ebullición normal. Las unidades de ΔH_n, R y T_n se deben elegir de tal forma que $\Delta H_n/RT_n$ no tenga dimensiones. Desde 1884, esta regla proporciona una comprobación simple de si los valores calculados son razonables por otros métodos. Valores experimentales representativos de esta relación son Ar, 8.0; N_2, 8.7; O_2, 9.1; HCl, 10.4; C_6H_6, 10.5; H_2S, 10.6, y H_2O, 13.1.

De la misma naturaleza, pero no tan simple, es la ecuación propuesta por Riedel:[7]

$$\frac{\Delta H_n}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}} \tag{4.12}$$

donde P_c es la presión crítica en bar y T_{r_n} es la temperatura reducida a T_n. Resulta sorprendente que, para ser una expresión empírica, la ecuación (4.12) es exacta; los errores rara vez exceden a 5%. Aplicándola al agua se obtiene:

$$\frac{\Delta H_n}{RT_n} = \frac{1.092(\ln 220.55 - 1.013)}{0.930 - 0.577} = 13.56$$

De donde, $$\Delta H_n = (13.56)(8.314)(373.15) = 42\,065 \text{ J mol}^{-1}$$

Esto corresponde a 2 334 J g^{-1}; el valor de la tabla de vapor de 2 257 J g^{-1} es menor en 3.4%.

Las estimaciones del calor latente de vaporización de un líquido puro a cualquier temperatura a partir de un valor conocido a una temperatura particular, se pueden hacer con base en un valor experimental conocido o sobre un valor estimado por la ecuación (4.12). El método propuesto por Watson[8] goza de una amplia aceptación:

$$\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} = \left(\frac{1 - T_{r_2}}{1 - T_{r_1}}\right)^{0.38} \tag{4.13}$$

Esta ecuación es simple y bastante exacta; su uso se ilustra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 4.4

Dado que el calor latente de vaporización del agua a 100 °C es 2 257 J g^{-1}, calcule el calor latente a 300 °C.

[7] L. Riedel, *Chem. Ing. Tech.*, vol. 26, pp. 679-683, 1954.

[8] K. M. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, pp. 398-406, 1943.

Solución 4.4

Sean ΔH_1 = calor latente a 100 °C = 2 257 J g^{-1}

ΔH_2 = calor latente a 300 °C

$T_{r_1} = 373.15/647.1 = 0.577$

$T_{r_2} = 573.15/647.1 = 0.886$

En seguida, por la ecuación (4.13),

$$\Delta H_2 = (2\ 257)\left(\frac{1 - 0.886}{1 - 0.577}\right)^{0.38} = (2\ 257)(0.270)^{0.38} = 1\ 371 \text{ J g}^{-1}$$

El valor proporcionado en las tablas de vapor es 1 406 J g^{-1}.

4.3 CALOR ESTÁNDAR DE REACCIÓN

Los efectos térmicos analizados hasta ahora han sido sólo para procesos físicos. Las reacciones químicas también se acompañan, ya sea por una transferencia de calor o por variaciones de temperatura durante el transcurso de una reacción, y en algunos casos por ambas. Estos efectos son manifestaciones de las diferencias en la estructura molecular y, en consecuencia, en la energía de los productos y de los reactivos. Por ejemplo, los reactivos en una reacción de combustión poseen una energía mayor que los productos a causa de su estructura, y esta energía debe ser transferida a los alrededores como calor o productos obtenidos a una temperatura elevada.

Cada una de las muchas reacciones químicas se puede llevar a cabo de diferentes maneras, y cada reacción que se realiza en un procedimiento particular se acompaña por un efecto térmico propio. La tabulación de todos los efectos térmicos posibles para todas las reacciones realizables es poco práctica. Debido a eso, *calculamos* los efectos térmicos para las reacciones que se realizan de diversas maneras, a partir de información para reacciones que se realizan de modo *estándar*. Esto reduce al mínimo la información requerida.

El calor asociado con una reacción química determinada depende de la temperatura de los reactivos y de los productos. Una base consistente (estándar) para el tratamiento de los efectos térmicos de una reacción se obtiene cuando los productos de una reacción y los reactivos, todos, están a la *misma* temperatura.

Considere el método del calorímetro de flujo para medir los calores de combustión de los gases combustibles. El combustible se mezcla con aire a temperatura ambiente y la mezcla fluye hacia una cámara de combustión donde ocurre la reacción. Los productos de la combustión entran a una sección de enfriamiento con agua, en la que se enfrían a la temperatura de los reactivos. Puesto que no se produce trabajo de flecha debido al proceso, y el calorímetro está construido de tal forma que son insignificantes los cambios en las energías potencial y cinética, el balance de energía total, la ecuación (2.32), se reduce a

$$Q = \Delta H$$

Así, la transmisión del calor desde el calorímetro y que es absorbido por el agua es idéntico en magnitud al cambio de la entalpía causado por una reacción de combustión. El cambio de la entalpía de reacción ΔH se conoce como el *calor de reacción*.

Con el propósito de tabular la información con respecto a la reacción,

$$aA + bB \rightarrow lL + mM$$

el calor *estándar* de reacción se define como el cambio de entalpía cuando a moles de A y b moles de B en sus *estados estándar a temperatura T* reaccionan para formar l moles de L y m moles de M en sus *estados estándar a la misma temperatura T.*

Un estado estándar es un estado particular de una especie a temperatura *T* y en condiciones determinadas de presión, composición y condición física, por ejemplo, gas, líquido o sólido.

Durante muchos años se utilizó como *presión de estado estándar* a 1 atmósfera estándar (101 325 Pa) y las antiguas tabulaciones de datos son para esta presión. Ahora el estándar es 1 bar (10^5 Pa); de cualquier modo, para los fines de este capítulo, la diferencia tiene consecuencias insignificantes. Con respecto a la composición, en este capítulo los estados estándar que se usan son los estados de las especies *puras*. Para los gases, el estado físico es el estado de gas ideal; y para líquidos y sólidos, el estado real a la presión del estado estándar y a la temperatura del sistema. En resumen, en este capítulo los estados estándar usados son:

- *Gases*: sustancia pura en el estado de gas ideal a 1 bar.
- *Líquidos y sólidos*: líquido o sólido puro real a 1 bar.

Los valores de una propiedad en el estado estándar se indican con el símbolo de grado. Por ejemplo, C_P° es la capacidad calorífica en el estado estándar. Puesto que el estado estándar para los gases es el estado de gas ideal, para los gases C_P° es idéntica a C_P^{ig}, y la información de la tabla C.1 se aplica al estado estándar para los gases. Todas las condiciones para un estado estándar son fijas excepto la temperatura, que siempre es la del sistema. Debido a eso, las propiedades del estado estándar son funciones sólo de la temperatura. El estado estándar elegido para los gases es hipotético, ya que a 1 bar los gases reales no son ideales. Sin embargo, estos gases rara vez se desvían mucho de lo ideal, y en la mayoría de los casos son un poco diferentes las entalpías para el estado del gas real a 1 bar y el estado del gas ideal.

Cuando se proporciona un calor de reacción para una reacción particular, éste se ajusta para los coeficientes estequiométricos en la ecuación. Si cada coeficiente estequiométrico se duplica, también lo hace el calor de reacción. Por ejemplo, la reacción de síntesis de amoniaco se puede escribir como:

$$\tfrac{1}{2}N_2 + \tfrac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3 \qquad \Delta H^\circ_{298} = -46{,}110 \text{ J}$$

o

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H^\circ_{298} = -92{,}220 \text{ J}$$

El símbolo ΔH°_{298} indica que el calor de reacción es el valor *estándar* para una temperatura de 298.15 K (25 °C).

4.4 CALOR ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

La tabulación de información para los calores *estándar* de reacción de todas las reacciones posibles es poco práctica. Por fortuna, el calor estándar de cualquier reacción se puede calcular si se conocen los *calores estándar de formación* de los compuestos que participan en una reacción. Una reacción de *formación* se define

como una reacción donde sólo se forma un compuesto *a partir de sus elementos que lo constituyen.* Por ejemplo, la reacción $C + \frac{1}{2}O_2 + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$ es la reacción de formación para el metanol. La reacción $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ *no* es una reacción de formación, porque no forma ácido sulfúrico a partir de los elementos sino de otros compuestos. Se sobreentiende que las reacciones de formación dan como resultado 1 mol del compuesto; por lo tanto, el calor de formación se refiere a *1 mol del compuesto formado.*

Los calores de reacción a cualquier temperatura se calculan a partir de la información de la capacidad calorífica si se conoce el valor para una temperatura; en consecuencia, la tabulación de los datos se reduce a la recopilación de los *calores estándar de formación para una sola temperatura.* La elección usual para esta temperatura es de 298.15 K o 25 °C. El calor estándar de formación de un compuesto a esta temperatura se representa por el símbolo $\Delta H^\circ_{f_{298}}$. El símbolo de grado indica que éste es el valor estándar, el subíndice f muestra que se trata de un calor de formación, y el 298 es la temperatura absoluta aproximada en kelvins. Las tablas de estos valores para sustancias comunes se encuentran en los manuales, pero las recopilaciones más extensas están disponibles en trabajos especializados de referencia.[9] Una lista de valores abreviada se da en la tabla C.4 del apéndice C.

Cuando las ecuaciones químicas se combinan por adición, los calores estándar de reacción también se pueden sumar para dar el calor estándar de una reacción resultante. Esto es posible porque la entalpía es una función de estado, y sus cambios para ciertos estados inicial y final son independientes de la trayectoria. En particular, siempre es posible combinar las ecuaciones de formación y los calores estándar de formación para producir cualquier ecuación deseada (que no sea en sí misma una ecuación de formación), y ésta se acompaña de su calor estándar de reacción. Las ecuaciones escritas para este fin con frecuencia incluyen una indicación del estado físico de cada reactivo y producto, es decir, las letras g, l o s se ponen entre paréntesis después de la fórmula química para indicar si es un gas, líquido o sólido. Esto quizá parezca innecesario, ya que una especie química pura a una temperatura particular y a 1 bar por lo general puede existir sólo en un estado físico. Sin embargo, con frecuencia se suponen estados ficticios por conveniencia.

Considere la reacción de desplazamiento a "gas de agua" $CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$ a 25 °C. Esta reacción se encuentra usualmente en la industria química, aunque se realice únicamente a temperaturas mayores de 25 °C. De cualquier modo, la información que se emplea es a 25 °C, y el paso inicial en cualquier cálculo de los efectos térmicos relativos a esta reacción es para evaluar el calor estándar de la reacción a 25 °C. Las reacciones de formación pertinentes y sus calores de formación de la tabla C.4 son:

$$CO_2(g): \quad C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{f_{298}} = -393\,509 \text{ J}$$

$$H_2(g): \quad \text{Puesto que el hidrógeno es un elemento} \qquad \Delta H^\circ_{f_{298}} = 0$$

$$CO(g): \quad C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) \qquad \Delta H^\circ_{f_{298}} = -110\,525 \text{ J}$$

$$H_2O(g): \quad H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ_{f_{298}} = -241\,818 \text{ J}$$

En vista de que la reacción se lleva a cabo por completo en fase gaseosa a muy altas temperaturas, la conveniencia dicta que los estados estándar de todos los productos y reactivos a 25 °C se consideren como el estado de gas ideal a 1 bar, aun cuando en estas condiciones el agua en realidad no exista como un gas.

[9] Por ejemplo, véase *Thermodynamic Tables—Hydrocarbons* y *TRC Thermodynamic Tables—Non-hydrocarbons*, publicaciones seriales del Thermodynamics Research Center, Texas A & M Univ. System, Collage Station, Texas; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Physical and Chemical Reference Data,* vol. 11, supp. 2, 1982. Véase también T. E. Daubert *et al., op. cit.* Cuando no hay datos disponibles las estimaciones se basan únicamente en la estructura molecular y se pueden encontrar con los métodos de L. Constantinou y R. Gani, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 103, pp. 11-22, 1995.

Escribir las reacciones de formación, de tal forma que su suma produzca la reacción deseada, requiere que la reacción de formación para el CO_2 se escriba a la inversa; en tal caso el calor de reacción tiene signo contrario a su calor estándar de formación:

$$\begin{array}{rl} CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g) & \Delta H^\circ_{298} = 393\ 509 \text{ J} \\ C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) & \Delta H^\circ_{298} = -110\ 525 \text{ J} \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) & \Delta H^\circ_{298} = -241\ 818 \text{ J} \\ \hline CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g) & \Delta H^\circ_{298} = 41\ 166 \text{ J} \end{array}$$

El significado de este resultado es que la entalpía de 1 mol de CO más 1 mol de H_2O es mayor que la entalpía de 1 mol de CO_2 más 1 mol de H_2 en 41 166 J cuando cada producto y reactivo es considerado como el gas puro a 25 °C en el estado del gas ideal a 1 bar.

En este ejemplo, se dispone del calor estándar de formación de H_2O en su estado estándar de gas ideal hipotético a 25 °C. Se podría esperar que el valor del calor de formación del agua se liste para su estado real como un líquido a 1 bar y 25 °C. De hecho, los valores para ambos estados están dados en la tabla C.4, ya que se usan con frecuencia. Esto es cierto para muchos compuestos que normalmente existen como líquidos a 25 °C y a 1 bar. Sin embargo, hay casos en los que un valor sólo está dado para el estado estándar como un líquido o gas ideal cuando lo que se necesita es el otro valor. Suponga que éste fuera el caso del ejemplo anterior y que sólo se conociera el calor estándar de formación del H_2O líquido. Ahora debemos incluir una ecuación para el cambio físico que transforma el agua desde su estado estándar como un líquido a su estado estándar como un gas ideal. El cambio de entalpía para este proceso físico es la diferencia entre los calores de formación del agua en sus dos estados estándar:

$$-241\ 818 - (-285\ 830) = 44\ 012 \text{ J}$$

Éste es aproximadamente el calor latente de vaporización del agua a 25 °C. La secuencia de etapas es ahora:

$$\begin{array}{rl} CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g) & \Delta H^\circ_{298} = 393\ 509 \text{ J} \\ C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g) & \Delta H^\circ_{298} = -110\ 525 \text{ J} \\ H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l) & \Delta H^\circ_{298} = -285\ 830 \text{ J} \\ H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) & \Delta H^\circ_{298} = 44\ 012 \text{ J} \\ \hline CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g) & \Delta H^\circ_{298} = 41\ 166 \text{ J} \end{array}$$

Por supuesto, este resultado concuerda con la respuesta original.

Ejemplo 4.5

Calcule el calor estándar a 25 °C para la reacción siguiente:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

Solución 4.5

Los calores estándar de formación a 298.15 K de la tabla C.4 son:

$HCl(g)$: –92 307 J $H_2O(g)$: –241 818 J

La combinación siguiente da el resultado deseado:

$$
\begin{array}{ll}
4HCl(g) \rightarrow 2H_2(g) + 2Cl_2(g) & \Delta H^\circ_{298} = (4)(92\ 307) \\
2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) & \Delta H^\circ_{298} = (2)(-241\ 818) \\
\hline
4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g) & \Delta H^\circ_{298} = -114\ 408\ \text{J}
\end{array}
$$

Este resultado es cuatro veces el calor estándar de combustión de $4HCl(g)$ (véase más adelante).

4.5 CALOR ESTÁNDAR DE COMBUSTIÓN

Sólo muy pocas reacciones de *formación* se pueden llevar a cabo en las condiciones de interés y, por lo tanto, la información para estas reacciones normalmente se debe determinar de forma indirecta. Una clase de reacción que conduce de manera fácil y por sí misma al experimento es la reacción de combustión, y muchos calores estándar de formación surgen de los calores estándar de combustión, medidos por calorimetría. Una reacción de combustión se define como una reacción entre un elemento o compuesto y el oxígeno para formar productos determinados de combustión. Para compuestos orgánicos que están formados sólo de carbono, hidrógeno y oxígeno, los productos son dióxido de carbono y agua, pero el estado del agua puede ser vapor o líquido. La información siempre se basa en *1 mol de la sustancia quemada.*

Una reacción como la formación de *n*-butano:

$$4C(s) + 5H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g)$$

no puede realizarse en la práctica. De cualquier modo, esta ecuación se obtiene a partir de la combinación de las reacciones de combustión siguientes:

$$
\begin{array}{ll}
4C(s) + 4O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) & \Delta H^\circ_{298} = (4)(-393\ 509) \\
5H_2(g) + 2\tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 5H_2O(l) & \Delta H^\circ_{298} = (5)(-285\ 830) \\
4CO_2(g) + 5H_2O(l) \rightarrow C_4H_{10}(g) + 6\tfrac{1}{2}O_2(g) & \Delta H^\circ_{298} = 2\ 877\ 396 \\
\hline
4C(s) + 5H_2(g) \rightarrow C_4H_{10}(g) & \Delta H^\circ_{298} = -125\ 790\ \text{J}
\end{array}
$$

Este resultado es el calor estándar de formación del *n*-butano proporcionado en la tabla C.4.

4.6 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DE $\Delta H°$

En las secciones anteriores, los calores estándar de reacción se analizaron para una temperatura de referencia de 298.15 K. En esta sección se trata el cálculo del calor estándar de reacción a otras temperaturas, pero a partir del conocimiento del valor a la temperatura de referencia.

La reacción química general se puede escribir:

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \cdots \rightarrow |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4 + \cdots$$

donde $|\nu_i|$ es un coeficiente estequiométrico y A_i indica una fórmula química. Las especies en la parte izquierda son reactivos, mientras que las de la derecha son productos. La convención del signo de ν_i es la siguiente:

positiva (+) *para productos* y *negativa* (–) *para reactivos*

Los ν_i junto con sus signos se llaman *números* estequiométricos. Por ejemplo, cuando la reacción de síntesis del amoniaco se escribe como:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

en tal caso $\qquad \nu_{N_2} = -1 \qquad \nu_{H_2} = -3 \qquad \nu_{NH_3} = 2$

Esta convención de signo permite la definición de un calor estándar de reacción expresado en forma matemática por la ecuación:

$$\Delta H° \equiv \sum_i \nu_i H_i° \tag{4.14}$$

donde $H_i°$ es la entalpía de las especies i en su estado estándar, y la sumatoria se hace sobre todos los productos y reactivos. La entalpía en el estado estándar de un compuesto químico es igual a su calor de formación más las entalpías en el estado estándar de sus elementos que lo constituyen. Si las entalpías en el estado estándar de todos los elementos de manera arbitraria se hacen iguales a cero como la base de cálculo, entonces la entalpía en el estado estándar de cada compuesto es igual a su calor de formación. En este caso, $H_i° = \Delta H_{f_i}°$ y la ecuación (4.14) serán:

$$\Delta H° = \sum_i \nu_i \, \Delta H_{f_i}° \tag{4.15}$$

donde la sumatoria se hace sobre todos los productos y reactivos. Esto formaliza el procedimiento descrito en la sección anterior, para el cálculo de los calores estándar de otras reacciones a partir de los calores estándar de formación. Si se aplica a la reacción,

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

La ecuación (4.15) se escribe como:

$$\Delta H° = 2\Delta H_{f_{H_2O}}° - 4\Delta H_{f_{HCl}}°$$

Con la información de la tabla C.4 para 298.15 K, ésta será:

$$\Delta H_{298}° = (2)(-241\,818) - (4)(-92\,307) = -114\,408 \text{ J}$$

en concordancia con el resultado del ejemplo 4.5.

Para las reacciones estándar, los productos y reactivos siempre están a la presión del estado estándar de 1 bar. Debido a eso las entalpías del estado estándar son funciones sólo de la temperatura, y por la ecuación (2.21),

$$dH_i^\circ = C_{P_i}^\circ \, dT$$

donde el subíndice i identifica un producto o reactivo particular. Al multiplicar por ν_i y sumar sobre todos los productos y reactivos se obtiene:

$$\sum_i \nu_i \, dH_i^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \, dT$$

Puesto que ν_i es una constante, se puede colocar dentro de la diferencial:

$$\sum_i d(\nu_i H_i^\circ) = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \, dT \qquad \text{o} \qquad d \sum_i \nu_i H_i^\circ = \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \, dT$$

El término $\Sigma_i \nu_i H_i^\circ$ es el calor estándar de reacción, definido por la ecuación (4.14) como ΔH°. El cambio en la capacidad calorífica estándar de reacción se define de manera similar:

$$\Delta C_P^\circ \equiv \sum_i \nu_i C_{P_i}^\circ \tag{4.16}$$

Como resultado de estas definiciones, la ecuación anterior será:

$$\boxed{d\,\Delta H^\circ = \Delta C_P^\circ \, dT} \tag{4.17}$$

Ésta es la ecuación fundamental que relaciona a los calores de reacción con la temperatura.

Al integrar la ecuación (4.17) se obtiene:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT \tag{4.18}$$

donde ΔH° y ΔH_0° son los calores de reacción a temperatura T y a una temperatura de referencia T_0, respectivamente. Si la dependencia de la temperatura de la capacidad calorífica de cada producto y reactivo está dada por la ecuación (4.4), en tal caso la integral está dada por el análogo de la ecuación (4.7) ($\tau \equiv T / T_0$):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = (\Delta A) T_0 (\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2 (\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3 (\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \tag{4.19}$$

donde por definición

$$\Delta A \equiv \sum_i \nu_i A_i$$

con definiciones análogas para ΔB, ΔC y ΔD.

Una formulación alternativa se obtiene cuando se define un cambio en la capacidad calorífica de reacción media en analogía con la ecuación (4.8):

$$\frac{\langle \Delta C_P^\circ \rangle_H}{R} = \Delta A + \frac{\Delta B}{2} T_0 (\tau + 1) + \frac{\Delta C}{3} T_0^2 (\tau^2 + \tau + 1) + \frac{\Delta D}{\tau T_0^2} \tag{4.20}$$

Por lo tanto la ecuación (4.18) será:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \langle \Delta C_P^\circ \rangle_H (T - T_0) \tag{4.21}$$

La integral de la ecuación (4.19) tiene la misma forma que la dada por la ecuación (4.7), y de manera análoga puede asignársele una función:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = \text{IDCPH(T0,T;DA,DB,DC,DD)}$$

donde "D" denota "Δ". La analogía requiere la sustitución simple de C_P por ΔC_P° y de A, etc., por ΔA, etc. El mismo programa de computadora sirve para evaluar cualquiera de las integrales. La única diferencia es el nombre de la función.

Del mismo modo que la función MCPH se define para representar $\langle C_P \rangle_H / R$, la función MDCPH por analogía se define para representar $\langle \Delta C_P^\circ \rangle_H / R$; así,

$$\frac{\langle \Delta C_P^\circ \rangle_H}{R} = \text{MDCPH(T0,T;DA,DB,DC,DD)}$$

Ejemplo 4.6

Calcule el calor estándar de la reacción de síntesis del metanol a 800 °C:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

Solución 4.6

Aplicando la ecuación (4.15) a esta reacción, para la temperatura de referencia $T_0 = 298.15$ K, y con la información de calor de formación de la tabla C.4:

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_{298}^\circ = -200\,660 - (-110\,525) = -90\,135 \text{ J}$$

La evaluación de los parámetros en la ecuación (4.19) se basa en la información tomada de la tabla C.1:

i	ν_i	A	$10^3\,B$	$10^6\,C$	$10^{-5}\,D$
CH_3OH	1	2.211	12.216	−3.450	0.000
CO	−1	3.376	0.557	0.000	−0.031
H_2	−2	3.249	0.422	0.000	0.083

A partir de su definición,

$$\Delta A = (1)(2.211) + (-1)(3.376) + (-2)(3.249) = -7.663$$

De manera similar,

$$\Delta B = 10.815 \times 10^3 \qquad \Delta C = -3.450 \times 10^{-6} \qquad \Delta D = -0.135 \times 10^5$$

El valor de la integral de la ecuación (4.19) para $T = 1\,073.15$ K se representa por:

$$\text{IDCPH(298.15,1073.15;-7.663,10.815E-3,-3.450E-6,-0.135E+5)} = -1\,615.5 \text{ K}$$

En este caso, por la ecuación (4.18),

$$\Delta H^\circ = -90\,135 + 8.314\,(-1\,615.5) = -103\,566 \text{ J}$$

4.7 EFECTOS TÉRMICOS DE LAS REACCIONES INDUSTRIALES

En las secciones anteriores se analizó el calor *estándar* de reacción. Las reacciones industriales raras veces se llevan a cabo bajo condiciones de estado estándar. Además, en las reacciones reales los reactivos pueden no estar presentes en proporciones estequiométricas, la reacción no se llevará a cabo por completo, y la temperatura final puede diferir de la inicial. Por otra parte, es probable que se presenten especies inertes y ocurran de manera simultánea varias reacciones. No obstante, los cálculos de los efectos térmicos de las reacciones reales están basados en los principios ya considerados, y se ilustran de mejor forma mediante un ejemplo.

Ejemplo 4.7

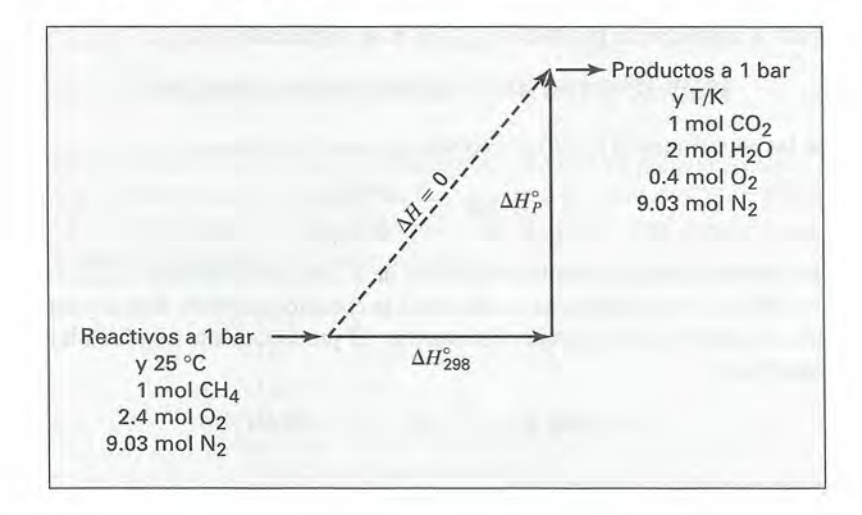
¿Cuál es la temperatura máxima que se puede alcanzar por combustión de metano con un exceso de aire de 20%? El metano y el aire entran en un quemador a 25 °C.

Solución 4.7

La reacción es $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$ para la cual,

$$\Delta H^\circ_{298} = -393\,509 + (2)(-241\,818) - (-74\,520) = -802\,625 \text{ J}$$

Dado que se busca la temperatura máxima alcanzable (llamada *temperatura teórica de flama*), se supone que la reacción de combustión se realiza hasta su terminación adiabática ($Q = 0$). Si los cambios en las energías potencial y cinética son despreciables, y si $W_s = 0$, el balance energético total para el proceso se reduce a $\Delta H = 0$. Con el propósito de calcular la temperatura final es posible utilizar cualquier trayectoria conveniente entre el estado inicial y final. La trayectoria elegida se indica en el siguiente diagrama.



Cuando un mol de metano quemado se toma como base para todos los cálculos, el aire que entra proporciona las cantidades siguientes de oxígeno y nitrógeno:

Moles de O_2 requeridas = 2.0
Moles en exceso de O_2 = (0.2)(2.0) = 0.4
Moles que entran de N_2 = (2.4)(79/21) = 9.03

Los gases que salen del quemador contienen 1 mol de CO_2, 2 moles de $H_2O(g)$, 0.4 moles de O_2, y 9.03 moles de N_2. Dado que el cambio de entalpía debe ser independiente de la trayectoria,

$$\Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_P = \Delta H = 0 \tag{A}$$

donde todas las entalpías se toman con base en 1 mol de CH_4 quemado. El cambio en la entalpía de los productos a medida que son calentados de 298.15 K a T es:

$$\Delta H^\circ_P = \langle C^\circ_P \rangle_H (T - 298.15) \tag{B}$$

donde $\langle C^\circ_P \rangle_H$ se define como la capacidad calorífica media para la corriente *total* de productos:

$$\langle C^\circ_P \rangle_H \equiv \sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H$$

En este caso, el procedimiento más simple es sumar las ecuaciones de la capacidad calorífica media para los productos, cada una multiplicada por el número de moles apropiado. Puesto que $C = 0$ para cada producto gaseoso (tabla C.1), la ecuación (4.8) produce:

$$\langle C^\circ_P \rangle_H = \sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H = R \left[\sum_i n_i A_i + \frac{\sum_i n_i B_i}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{\sum_i n_i D_i}{\tau T_0^2} \right]$$

La información de la tabla C.1 se combina de la siguiente manera:

$$A = \sum_i n_i A_i = (1)(5.457) + (2)(3.470) + (0.4)(3.639) + (9.03)(3.280) = 43.471$$

De la misma manera, $B = \sum_i n_i B_i = 9.502 \times 10^{-3}$ y $D = \sum_i n_i D_i = -0.645 \times 10^5$.

Por lo tanto, para la corriente de productos $\langle C^\circ_P \rangle_H / R$ se representa por:

MCPH(298.15,T;43.471,9.502E-3,0.0,-0.645E+5)

Al combinarse las ecuaciones (A) y (B) y resolviendo para T, se obtiene:

$$T = 298.15 - \frac{\Delta H^\circ_{298}}{\langle C^\circ_P \rangle_H}$$

Ya que las capacidades caloríficas medias dependen de T, primero se evalúa $\langle C^\circ_P \rangle_H$ para un valor supuesto de $T > 298.15$, y se sustituye el resultado en la ecuación anterior. Esto nos dará un nuevo valor de T para el cual $\langle C^\circ_P \rangle_H$ se evalúa nuevamente. El procedimiento continúa hasta lograr el límite en el valor final,

$$T = 2\,066 \text{ K} \qquad \text{o} \qquad 1\,793\ {}^\circ\text{C}$$

Ejemplo 4.8

Un método para la fabricación del "gas de síntesis" (principalmente una mezcla de CO y H_2) es la reformación catalítica del CH_4 con vapor a temperatura elevada y a presión atmosférica:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g)$$

La única reacción adicional que ocurre con una extensión apreciable es la reacción de desplazamiento de gas de agua:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Si los reactivos se suministran en proporción de 2 moles de vapor por 1 mol de CH_4 y si se proporciona calor al reactor, de modo que los productos alcancen 1 300 K de temperatura, el CH_4 se convierte por completo y la salida de productos contiene 17.4% mol-% de CO. Suponiendo que los reactivos se calentaron previamente a 600 K, calcule el requerimiento de calor para el reactor.

Solución 4.8

Los calores estándar de reacción a 25 °C para las dos reacciones se calculan a partir de la información de la tabla C.4:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 205\,813 \text{ J}$$

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -41\,166 \text{ J}$$

Estas dos reacciones pueden ser sumadas a fin de obtener una tercera reacción:

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 164\,647 \text{ J}$$

Cualquier par de las tres reacciones constituye un conjunto independiente. La tercera reacción no es independiente, debido a que se obtiene de la combinación de las otras dos. En este caso, las reacciones más convenientes para trabajar son:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 205\,813 \text{ J} \qquad (A)$$

$$CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = 164\,647 \text{ J} \qquad (B)$$

Primero determine la fracción de CH_4 convertido por cada una de estas reacciones. Como base para los cálculos se supondrá que al reactor se le alimenta con 1 mol de CH_4 y 2 moles de vapor. Si x moles de CH_4 reaccionan por la ecuación (A), entonces $1 - x$ mol reacciona en la ecuación (B). Sobre esta base los productos de la reacción son:

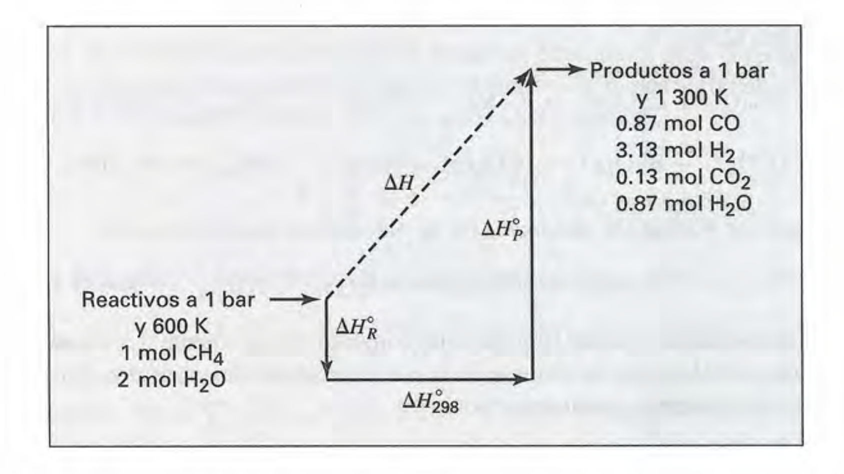
CO:	x
H_2:	$3x + 4(1 - x) = 4 - x$
CO_2:	$1 - x$
H_2O:	$2 - x - 2(1 - x) = x$
Total:	5 productos mol

La fracción mol de CO en la corriente de productos es $x/5 = 0.174$, de donde $x = 0.870$. Así, de acuerdo con la base elegida, reaccionan 0.870 moles de CH_4 en la ecuación (*A*) y 0.130 moles en la (*B*). Por otro lado, la cantidad de cada especie en la corriente de productos es:

Moles de CO $= x = 0.87$
Moles de $H_2 = 4 - x = 3.13$
Moles de $CO_2 = 1 - x = 0.13$
Moles de $H_2O = x = 0.87$

Ahora, para fines de cálculo, diseñamos una trayectoria con objeto de ir de los reactivos a 600 K a los productos a 1 300 K. Debido a que se dispone de la información del calor estándar de reacción a 25 °C, la trayectoria más conveniente es una que incluya las reacciones a 25 °C (298.15 K). Esto se muestra de forma esquemática en el siguiente diagrama. La línea punteada representa la trayectoria real para la cual el cambio de entalpía es ΔH. Dado que el cambio en la entalpía es independiente de la trayectoria:

$$\Delta H = \Delta H_R^\circ + \Delta H_{298}^\circ + \Delta H_P^\circ$$



Para los cálculos de ΔH°_{298} es necesario tomar en cuenta las reacciones (*A*) y (*B*). Dado que en la ecuación (*A*) reaccionan 0.87 moles de CH_4 y 0.13 moles en la (*B*),

$$\Delta H_{298}^\circ = (0.87)(205\ 813) + (0.13)(164\ 647) = 200\ 460 \text{ J}$$

El cambio de entalpía de los reactivos al ser enfriados de 600 K a 298.15 K es:

$$\Delta H_R^\circ = \left(\sum_i n_i \langle C_{P_i}^\circ \rangle_H \right) (298.15 - 600)$$

donde los valores de $\langle C_{P_i}^\circ \rangle_H / R$ son:

CH_4: MCPH(298.15,600;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0) = 5.3272
H_2O: MCPH(298.15,600;3.470,1.450E-3,0.0,0.121E+5) = 4.1888

De donde,

$$\Delta H_R^\circ = (8.314)[(1)(5.3272) + (2)(4.1888)](298.15 - 600) = -34.390 \text{ J}$$

El cambio de entalpía de los productos a medida que son calentados de 298.15 a 1 300 K se calcula de manera similar:

$$\Delta H_P^\circ = \left(\sum_i n_i \langle C_{P_i}^\circ \rangle_H \right) (1{,}300 - 298.15)$$

donde los valores de $\langle C_{P_i}^\circ \rangle_H / R$ son:

CO: MCPH(298.15,1300;3.376,0.557E-3,0.0,-0.031E+5) = 3.8131
H_2: MCPH(298.15,1300;3.249,0.422E-3,0.0,0.083E+5) = 3.6076
CO_2: MCPH(298.15,1300;5.457,1.045E-3,0.0,-1.157E+5) = 5.9935
H_2O: MCPH(298.15,1300;3.470,1.450E-3,0.0,0.121E+5) = 4.6599

De donde,

$$\begin{aligned}\Delta H_P^\circ &= (8.314)[(0.87)(3.8131) + (3.13)(3.6076) \\ &\quad + (0.13)(5.9935) + (0.87)(4.6599)] \times (1\,300 - 298.15) \\ &= 161\,940 \text{ J}\end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$\Delta H = -34\,390 + 200\,460 + 161\,940 = 328\,010 \text{ J}$$

El proceso es del tipo de flujo estable para el cual W_s, Δz y $\Delta u^2/2$ se suponen insignificantes. Así,

$$Q = \Delta H = 328\,010 \text{ J}$$

Este resultado está basado en una alimentación de 1 mol de CH_4 al reactor.

Ejemplo 4.9

Una caldera se enciende con aceite combustible de gran poder calorífico (que consiste sólo en hidrocarburos); tiene un calor estándar de combustión de –43 515 J g^{-1} a 25 °C con $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ como los productos. La temperatura del combustible y del aire que entran a la cámara de combustión es de 25 °C. Se supone que el aire es seco. Los gases de combustión salen a 300 °C y su análisis promedio (sobre una base seca) es de 11.2% de CO_2, 0.4% de CO, 6.2% de O_2 y 82.2% de N_2. Calcule la fracción del calor de combustión del aceite que se transfiere como calor a la caldera.

Solución 4.9

Se toman como base 100 moles de los gases de combustión secos, consistentes en:

CO_2	11.2 moles
CO	0.4 moles
O_2	6.2 moles
N_2	82.2 moles
Total	100.0 moles

Este análisis, sobre base seca, no considera el vapor H_2O presente en los gases de combustión. La cantidad de H_2O formada por la reacción de combustión se origina de un balance de oxígeno. El O_2 proporcionado por el aire representa 21mol-% en mol de la corriente de aire. El 79% restante es N_2, el cual permanece sin cambio durante el proceso de combustión. Así, por cada 100 moles de gases secos de combustión se presentan 82.2 moles de N_2, los cuales son suministrados por el aire, y el O_2 que acompaña este N_2 es:

$$\text{Moles de } O_2 \text{ que entran en el aire} = (82.2)(21/79) = 21.85$$

Sin embargo,

$$\text{Moles de } O_2 \text{ en los gases secos de combustión} = 11.2 + 0.4/2 + 6.2 = 17.60$$

La diferencia entre estas cifras es el número de moles de O_2 que reaccionan para formar H_2O. Por lo tanto, sobre la base de 100 moles de gases de combustión secos,

$$\text{Moles de } H_2O \text{ formadas} = (21.85 - 17.60)(2) = 8.50$$

$$\text{Moles de } H_2 \text{ en el combustible} = \text{moles de agua formadas} = 8.50$$

La cantidad de C en el combustible está dada por un balance de carbono:

$$\text{Moles de C en los gases de combustión} = \text{moles de C en el combustible} = 11.2 + 0.4 = 11.60$$

Estas cantidades de C y H_2 juntas dan:

$$\text{Masa de combustible quemado} = (8.50)(2) + (11.6)(12) = 156.2 \text{ g}$$

Si esta cantidad de combustible es quemada por completo a $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ a 25 °C, el calor de combustión es:

$$\Delta H^\circ_{298} = (-43.515)(156.2) = -6\,797\,040 \text{ J}$$

Sin embargo, la reacción que en realidad ocurre no representa la combustión completa, y el H_2O se forma más bien como vapor que como líquido. Los 156.2 g de combustible, que están formados por 11.6 moles de C y 8.5 moles de H_2, se representan por la fórmula empírica $C_{11.6}H_{17}$. Al omitir las 6.2 moles de O_2 y las 82.2 de N_2, las cuales entran y salen del reactor sin cambio, la reacción se escribe:

$$C_{11.6}H_{17}(l) + 15.65O_2(g) \rightarrow 11.2CO_2(g) + 0.4CO(g) + 8.5H_2O(g)$$

Este resultado se obtiene agregando las siguientes reacciones, para cada una de las cuales se conoce el calor de reacción estándar a 25 °C:

$$C_{11.6}H_{17}(l) + 15.85O_2(g) \rightarrow 11.6CO_2(g) + 8.5H_2O(l)$$

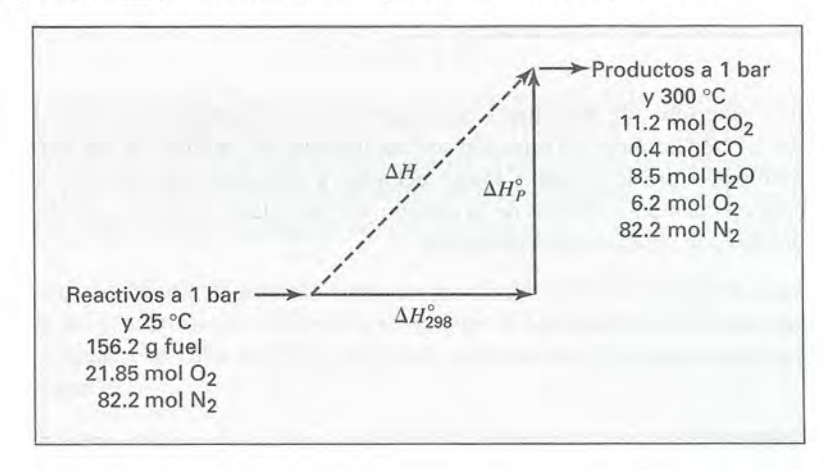
$$8.5H_2O(l) \rightarrow 8.5H_2O(g)$$

$$0.4CO_2(g) \rightarrow 0.4CO(g) + 0.2O_2(g)$$

La suma de estas reacciones da como resultado la reacción efectiva, y la suma de los valores de ΔH°_{298} nos da el calor estándar de la reacción cuando ocurre a 25 °C:

$$\Delta H^\circ_{298} = -6\,797\,040 + (44\,012)(8.5) + (282\,984)(0.4) = -6\,309\,740 \text{ J}$$

El proceso real que conduce de los reactivos a 25 °C a los productos a 300 °C se representa por la línea punteada del siguiente diagrama. Con el propósito de calcular ΔH para este proceso, puede emplearse cualquier trayectoria conveniente. La línea dibujada de forma continua es una elección lógica: ΔH°_{298} ya ha sido calculada y ΔH°_P se evalúa con facilidad.



El cambio de entalpía causado por el calentamiento de los productos de la reacción de 25 a 300 °C es:

$$\Delta H^\circ_P = \left(\sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H \right) (573.15 - 298.15)$$

donde los valores de $\langle C^\circ_{P_i} \rangle_H / R$ son:

CO_2: MCPH(298.15,573.15;5.457,1.045E-3,0.0,-1.157E+5) = 5.2352
CO: MCPH(298.15,573.15;3.376,0.557E-3,0.0,-0.031E+5) = 3.6005
H_2O: MCPH(298.15,573.15;3.470,1.450E-3,0.0,0.121E+5) = 4.1725
O_2: MCPH(298.15,573.15;3.639,0.506E-3,0.0,-0.227E+5) = 3.7267
N_2: MCPH(298.15,573.15;3.280,0.593E-3,0.0,0.040E+5) = 3.5618

De donde,

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_P &= (8.314)[(11.2)(5.2352) + (0.4)(3.6005) + (8.5)(4.1725) \\ &\quad + (6.2)(3.7267) + (82.2)(3.5618)](573.15 - 298.15) \\ &= 940\,660 \text{ J} \end{aligned}$$

y

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_P = -6.309.740 + 940.660 = -5.369.080 \text{ J}$$

Puesto que se trata de un proceso de flujo estable, para el cual el trabajo de flecha y los términos de las energías cinética y potencial en el balance energético [ecuación (2.32)] son cero o despreciables, $\Delta H = Q$. Así, $Q = -5\ 369.08$ kJ, y esta cantidad de calor se transfiere a la caldera para cada 100 moles de gases secos que son productos de la chimenea. Esto representa

$$\frac{5{,}369{,}080}{6{,}797{,}040}(100) = 79.0\%$$

del calor de combustión del combustible.

En los ejemplos anteriores de reacciones que ocurren aproximadamente a 1 bar, hemos supuesto de manera tácita que los efectos térmicos de reacción son los mismos sin importar si son mezclados o puros, un procedimiento aceptable para presiones bajas. Para reacciones a elevadas presiones, éste no es el caso, y puede ser necesario tomar en cuenta los efectos de la presión y el mezclado sobre el calor de reacción. De cualquier modo, estos efectos son generalmente pequeños.

PROBLEMAS

4.1. Para un flujo estable en un intercambiador de calor aproximadamente a presión atmosférica, ¿cuál es el calor transferido?

a) ¿Cuando 10 moles de SO_2 son calentadas de 200 a 1 100 °C?
b) ¿Cuando 12 moles de propano son calentadas de 250 a 1 200 °C?

4.2. Para un flujo estable a través de un intercambiador de calor aproximadamente a presión atmosférica, ¿cuál es la temperatura final en los siguientes casos?

a) Cuando se agregan 800 kJ de calor a 10 moles de etileno inicialmente a 200 °C.
b) Cuando se añaden 2 500 kJ de calor a 15 moles de 1-buteno inicialmente a 260 °C.
c) Cuando se agregan 10^6(Btu) de calor a 40(lb mol) de etileno inicialmente a 500(°F).

4.3. Si $250(\text{pie})^3(\text{s})^{-1}$ de aire a 122(°F) y aproximadamente a presión atmosférica se precalientan para un proceso de combustión a 932(°F), ¿cuál es la rapidez requerida de transferencia de calor?

4.4. ¿Cuánto calor se necesita cuando 10 000 kg de $CaCO_3$ son calentados de 50 °C a 880 °C a presión atmosférica?

4.5. Si la capacidad calorífica de una sustancia se representa de manera correcta por una ecuación de la forma,

$$C_P = A + BT + CT^2$$

demuestre que el error resultante cuando $\langle C_P \rangle_H$ se supone igual a C_P evaluado en la media aritmética de las temperaturas inicial y final, es $C(T_2 - T_1)^2/12$.

4.6. Si la capacidad calorífica de una sustancia se representa de manera correcta por una ecuación de la forma,

$$C_P = A + BT + DT^{-2}$$

demuestre que el error resultante cuando $\langle C_P \rangle_H$ se supone igual a C_P evaluado en la media aritmética de las temperaturas inicial y final, es:

$$\frac{D}{T_1 T_2}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}\right)^2$$

4.7. Calcule la capacidad calorífica de una muestra de gas a partir de la información siguiente: la muestra llega al equilibrio dentro de un frasco a 25 °C y 121.3 kPa. Una llave de paso se abre por corto tiempo, permitiendo que la presión disminuya a 101.3 kPa. Con la llave cerrada, el frasco se calienta, regresando a 25 °C, y la presión medida es de 104.0 kPa. Determine C_P en J mol^{-1} K^{-1} suponiendo que el gas es ideal y que la expansión del gas restante en el frasco es reversible y adiabática.

4.8. Se calienta una corriente de proceso como un gas de 25 a 250 °C a presión constante. Una estimación rápida del requerimiento energético se obtiene de la ecuación (4.3), con una C_P tomada como constante e igual a su valor a 25 °C. ¿El valor estimado de Q probablemente será más alto o más bajo? ¿Por qué?

4.9. *a*) Para uno de los compuestos que se listan en la tabla B.2 del apéndice B, evalúe el calor latente de vaporización ΔH_n mediante la ecuación (4.12). ¿Cómo se compara este resultado con el valor mostrado en la tabla B.2?

b) Los valores del manual para los calores latentes de vaporización a 25 °C de cuatro compuestos se proporcionan en la tabla. Para cada uno de ellos calcule ΔH_n mediante la ecuación (4.13), y compare el resultado con el correspondiente valor dado en la tabla B.2.

Calores latentes de vaporización a 25 °C en J g^{-1}

n-Pentano	366.3	Benceno	433.3
n-Hexano	366.1	Ciclohexano	392.5

4.10. La tabla 9.1 indica las propiedades termodinámicas del líquido y vapor saturados del tetrafluoretano. Haga uso de las presiones de vapor como función de la temperatura y de los volúmenes de líquido y vapor saturados, para calcular el calor latente de vaporización mediante la ecuación (4.11) para una de las siguientes temperaturas y después compare el resultado con el valor calculado de los valores de la entalpía que se dan en la tabla.

a) 5(°F), *b*) 30(°F), *c*) 55(°F), *d*) 80(°F), *e*) 105(°F).

4.11. Los valores en los manuales para los calores latentes de vaporización en J g^{-1} están dados en la tabla para diferentes líquidos puros a 0 °C.

	ΔH a 0 °C
Cloroformo	270.9
Metanol	1 189.5
Tetraclorometano	217.8

Para una de estas sustancias, calcule:

a) El valor del calor latente a T_n mediante la ecuación (4.13), dado el valor a 0 °C.
b) El valor del calor latente a T_n mediante la ecuación (4.12).

¿En qué porcentajes difieren estos valores de los listados en la tabla B.2 del apéndice B?

4.12. La tabla B.2 del apéndice B proporciona los parámetros para una ecuación que da P^{saturado} como una función de T para un número de compuestos puros. Para uno de éstos, determine el calor de vaporización en su punto de ebullición normal mediante el uso de la ecuación de Clapeyron [ecuación (4.11)]. Evalúe $d\,P^{\text{saturado}}/dT$ con una ecuación de presión de vapor que se proporciona, y use las correlaciones generalizadas del capítulo 3 para estimar ΔV. Compare el valor computado con el valor de ΔH_n presentado en la tabla B.2. Advierta que el punto de ebullición normal se encuentra en la última columna de la tabla B.2.

4.13. Un método para la determinación del segundo coeficiente virial de un gas puro se basa en la ecuación de Clapeyron y en mediciones del calor latente de vaporización ΔH^{lv}, el volumen molar del líquido saturado V^l, y la presión de vapor P^{saturado}. Determine B en $\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ para metil etil cetona a 75 °C a partir de la información siguiente a esta temperatura:

$$\Delta H^{lv} = 31\,600 \text{ J mol}^{-1} \qquad V^l = 96.49 \text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$\ln P^{\text{saturado}}/\text{kPa} = 48.157543 - 5\,622.7/T - 4.70504 \ln T \qquad [T = K]$$

4.14. 100 kmol/hora de un líquido subenfriado a 300 K y 3 bar es sobrecalentado en un intercambiador de calor de flujo estable a 500 K. Estime el rendimiento del intercambiador (en kW) para una de las siguientes opciones:

a) Metanol, para el que $T^{\text{saturado}} = 368.0$ K a 3 bar.
b) Benceno, para el que $T^{\text{saturado}} = 392.3$ K a 3 bar.
c) Tolueno, para el que $T^{\text{saturado}} = 426.9$ K a 3 bar.

4.15. El benceno como líquido saturado a una presión $P_1 = 10$ bar ($T_1^{\text{saturado}} = 451.7$ K) se estrangula en un proceso con flujo estable hasta una presión $P_2 = 1.2$ bar ($T_2^{\text{saturado}} = 358.7$ K). En estas condiciones es una mezcla de líquido/vapor. Estime la fracción molar de la corriente que sale que es vapor. Para el benceno líquido, $C_P = 162$ J mol^{-1} K^{-1}. Ignore el efecto de la presión en la entalpía del benceno líquido.

4.16. Estime $\Delta H^\circ_{f_{298}}$, para uno de los compuestos siguientes como un *líquido* a 25 °C.

a) Acetileno, *b*) 1,3-Butadieno, *c*) Etilbenceno, *d*) *n*-Hexano, *e*) Estireno.

4.17. En una compresión reversible de 1 mol de un gas ideal en un dispositivo pistón/cilindro existe un incremento de la presión de 1 bar a P_2 y un aumento de temperatura de 400 K a 950 K. La trayectoria seguida por el gas durante la compresión está dada por $PV^{1.55}$ = constante, y la capacidad calorífica molar del gas se proporciona mediante:

$$C_P / R = 3.85 + 0.57 \times 10^{-3}T \qquad [T = K]$$

Determine el calor transferido durante el proceso y la presión final.

4.18. Los combustibles de hidrocarburo se pueden producir a partir de metanol por reacciones como la siguiente, que produce 1-hexeno:

$$6CH_3OH(g) \rightarrow C_6H_{12}(g) + 6H_2O(g)$$

Compare el calor estándar de combustión a 25 °C de $6CH_3OH(g)$ con el calor estándar de combustión a 25 °C de $C_6H_{12}(g)$ para los productos de la reacción $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.

4.19. Calcule la temperatura teórica de la flama cuando el etileno se quema a 25 °C con:

a) La cantidad teórica de aire a 25 °C.
b) 25% de exceso de aire a 25 °C.
c) 50% de exceso de aire a 25 °C.
d) 100% de exceso de aire a 25 °C.
e) 50% de exceso de aire precalentado a 500 °C.

4.20. ¿Cuál es el calor estándar de combustión del gas *n*-pentano a 25 °C si los productos de combustión son $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$?

4.21. Determine el calor estándar de cada una de las reacciones siguientes a 25 °C:

a) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$
b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$
c) $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(l) + NO(g)$
d) $CaC_2(s) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_2(g) + CaO(s)$
e) $2Na(s) + 2H_2O(g) \rightarrow 2NaOH(s) + H_2(g)$
f) $6NO_2(g) + 8NH_3(g) \rightarrow 7N_2(g) + 12H_2O(g)$
g) $C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \langle(CH_2)_2\rangle O(g)$
h) $C_2H_2(g) + H_2O(g) \rightarrow \langle(CH_2)_2\rangle O(g)$
i) $CH_4(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)$
j) $CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$
k) $CH_3OH(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow HCHO(g) + H_2O(g)$
l) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$
m) $H_2S(g) + 2H_2O(g) \rightarrow 3H_2(g) + SO_2(g)$

n) $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$
o) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
p) $SO_3(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2SO_4(l)$
q) $C_2H_4(g) + H_2O(l) \rightarrow C_2H_5OH(l)$
r) $CH_3CHO(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$
s) $C_2H_5OH(l) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$
t) $C_2H_5CH{:}CH_2(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + H_2(g)$
u) $C_4H_{10}(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + 2H_2(g)$
v) $C_2H_5CH{:}CH_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + H_2O(g)$
w) $4NH_3(g) + 6NO(g) \rightarrow 6H_2O(g) + 5N_2(g)$
x) $N_2(g) + C_2H_2(g) \rightarrow 2HCN(g)$
y) $C_6H_5.C_2H_5(g) \rightarrow C_6H_5CH{:}CH_2(g) + H_2(g)$
z) $C(s) + H_2O(l) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$

4.22. Determine el calor estándar para una de las reacciones del problema 4.21: incisos *a*) a 600 °C, *b*) a 500 °C, *f*) a 650 °C, *i*) a 700 °C, *j*) a 590(°F), *l*) a 770(°F), *m*) a 850 K, *n*) a 1 300 K, *o*) a 800 °C, *r*) a 450 °C, *t*) a 860(°F), *u*) a 750 K, *v*) a 900 K, *w*) a 400 °C, *x*) a 375 °C, *y*) a 1 490(°F).

4.23. Desarrolle una ecuación general para el calor estándar de reacción como una función de la temperatura para una de las reacciones que se proporcionan en los incisos *a*), *b*), *e*), *f*), *g*), *h*), *j*), *k*), *l*), *m*), *n*), *o*), *r*), *t*), *u*), *v*), *w*), *x*), *y*) y *z*) del problema 4.21.

4.24. El gas natural (suponga metano puro) se abastece a una ciudad a través de la tubería con una relación volumétrica diaria de 150 millones de pies cúbicos estándar. Si el precio de venta del gas es $5.00 por GJ de poder calorífico superior, ¿cuál es el precio previsto en dólares por día? Las condiciones estándar son 60(°F) y 1(atm).

4.25. Los gases naturales rara vez son metano puro, ya que normalmente también contienen otros hidrocarburos ligeros y nitrógeno. Determine una expresión para el calor estándar de combustión como una función de la composición para un gas natural que contiene metano, etano, propano y nitrógeno. Suponga al agua líquida como un producto de la combustión. ¿Cuál de los gases naturales siguientes tiene el calor de combustión más alto?

a) $y_{CH_4} = 0.95$, $y_{C_2H_6} = 0.02$, $y_{C_3H_8} = 0.02$, $y_{N_2} = 0.01$.
b) $y_{CH_4} = 0.90$, $y_{C_2H_6} = 0.05$, $y_{C_3H_8} = 0.03$, $y_{N_2} = 0.02$.
c) $y_{CH_4} = 0.85$, $y_{C_2H_6} = 0.07$, $y_{C_3H_8} = 0.03$, $y_{N_2} = 0.05$.

4.26. Si el calor de combustión de la urea, $(NH_2)_2CO(s)$, a 25 °C es 631 660 J mol^{-1}, cuando los productos son $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y $N_2(g)$, ¿a qué es igual $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ para la urea?

4.27. El *poder calorífico superior* (HHV, por sus siglas en inglés) de un combustible es su calor estándar de combustión a 25 °C con el agua líquida como producto; en tanto, el *poder calorífico inferior* (LHV) es para el vapor de agua como producto.

a) Explique los orígenes de estos términos.

b) Determine el HHV y el LHV para el gas natural que es considerado metano puro.

c) Determine el HHV y el LHV para un aceite de calentamiento doméstico, modelado como líquido puro de *n*-decano. Para el *n*-decano como un líquido $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -249\,700$ J mol^{-1}.

4.28. Un aceite combustible ligero con una composición química promedio de $C_{10}H_{18}$ se quema con oxígeno en una bomba calorimétrica. El calor generado que se mide es de 43 960 J g^{-1} para la reacción a 25 °C. Calcule el calor estándar de combustión a 25 °C del aceite combustible con $H_2O(g)$ y $CO_2(g)$ como productos. Observe que la reacción en la bomba ocurre a volumen constante, produce agua líquida como producto y se realiza por completo.

4.29. El gas metano se quema totalmente con 30% de exceso de aire aproximadamente a presión atmosférica. Tanto el metano como el aire entran al horno a 30 °C saturados con vapor de agua, y los gases de la combustión abandonan el horno a 1 500 °C. Por lo tanto, los gases de la combustión pasan a través de un intercambiador de calor del que salen a 50 °C. Para un mol de metano, ¿cuánto calor se pierde del horno, y cuánto calor se transfiere en el intercambiador?

4.30. El gas amoniaco entra en el reactor de una planta de ácido nítrico mezclado con 30% más de aire seco del que se requiere para la conversión completa de amoniaco a óxido nítrico y vapor de agua. Si los gases entran en el reactor a 75 °C [167(°F)], si la conversión es a 80%, si no ocurren reacciones laterales, y si el reactor funciona de manera adiabática, ¿cuál es la temperatura de los gases que salen del reactor? Suponga gases ideales.

4.31. El gas etileno y el vapor de agua a 320 °C y a presión atmosférica se alimentan a un proceso de reacción como una mezcla equimolar. El proceso produce etanol por la reacción:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(l)$$

El etanol líquido sale del proceso a 25 °C. ¿Cuál es la transferencia de calor asociada a todo este proceso por cada mol de etanol producido?

4.32. Una mezcla de gases de metano y vapor a presión atmosférica y 500 °C se alimenta a un reactor, donde ocurren las siguientes reacciones:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad \text{y} \quad CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

La corriente del producto sale del reactor a 850 °C. Su composición (fracciones molares) es:

$$y_{CO_2} = 0.0275 \qquad y_{CO} = 0.1725 \qquad y_{H_2O} = 0.1725 \qquad y_{H_2} = 0.6275$$

Determine la cantidad de calor agregada al reactor, por mol, del gas que se produce.

4.33. Un combustible consiste en 75% mol de metano y 25% mol de etano entra en un horno con 80% de exceso de aire a 30 °C. Si 8×10^5 kJ por kg mol de combustible es transferido como calor a los tubos de la caldera, ¿a qué temperaturas salen los gases de combustión del horno? Suponga combustión completa.

4.34. La corriente del gas de un quemador de azufre consiste en 15% mol de SO_2, 20% mol de O_2, y 65% mol de N_2. La corriente de gas a presión atmosférica y 400 °C entra al convertidor catalítico donde 86% del SO_2 se oxida a SO_3. Considerando 1 mol de gas que entra, ¿cuánto calor se debe eliminar del convertidor de modo que los gases producidos salgan a 500 °C?

4.35. Se produce hidrógeno por la reacción: $CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$. La corriente de alimentación del reactor es una mezcla equimolar de monóxido de carbono y vapor, que entra en el reactor a presión atmosférica y 125 °C. Si 60% de H_2O se convierte a H_2, y si la corriente producida sale del reactor a 425 °C, ¿cuánto calor se debe transferir a partir del reactor?

4.36. Un secador de fuego directo quema aceite combustible con un poder calorífico inferior de $19\,000(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$. [Los productos de la combustión son $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$.] La composición del aceite es 85% carbón, 12% hidrógeno, 2% nitrógeno y 1% de agua en peso. Los gases de combustión salen del secador a 400(°F) y un análisis parcial muestra que contienen 3% mol de CO_2 y 11.8% mol de CO sobre una base seca. El combustible, el aire y el material a secar entran al secador a 77(°F). Si el aire que entra se satura con el agua y si se permite 30% del valor neto del calentamiento del aceite para pérdidas de calor (incluyendo el calor sensible que se lleva el producto seco), ¿cuánta agua se evapora en el secador por (lb_m) de aceite quemado?

4.37. Una mezcla equimolar de nitrógeno y acetileno entra a un reactor de flujo estable a 25 °C y a presión atmosférica. La única reacción que ocurre es: $N_2(g) + C_2H_2 \rightarrow 2HCN(g)$. Los gases producidos salen del reactor a 600 °C y contienen 24.2% moles de HCN. ¿Cuánto calor se suministra al reactor por cada mol de gas producido?

4.38. Se produce cloro mediante la reacción: $4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$. La corriente de alimentación del reactor consiste en 60% mol de HCl, 36% mol de O_2, y 4% mol de N_2, y entra al reactor a 550 °C. Si la conversión de HCl es de 75% y si el proceso es isotérmico, ¿cuánto calor se debe transferir desde el reactor por mol del gas que entra?

4.39. Un gas que consiste sólo en CO y N_2 se hace al pasar una mezcla de gases de combustión y aire a través de un lecho de carbón incandescente (suponga que el carbón es puro). Las dos reacciones que ocurren en forma completa son:

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad \text{y} \qquad 2C + O_2 \rightarrow 2CO$$

De las que se obtiene un gas de combustión de composición: 12.8% mol de CO, 3.7% mol de CO_2, 5.4% mol de O_2 y 78.1% mol de N_2. La mezcla gas de combustión/aire se proporciona de tal manera que los calores de las dos reacciones se cancelan y, en consecuencia, la temperatura del lecho de carbón es constante. Si esta temperatura es 875 °C, si la corriente de alimentación se precalienta a 875 °C, y si el proceso es adiabático, ¿cuál es la relación que se requiere de moles de gas de combustión y de aire? y ¿cuál es la composición del gas producido?

4.40. Un gas combustible que está compuesto de 94% mol de metano y 6% mol de nitrógeno se quema con 35% de exceso de aire en un calentador continuo de agua. Tanto el gas combustible como el aire entran secos a 77(°F). El agua se calienta a una proporción de $75(\text{lb}_\text{m})(\text{s})^{-1}$ desde 77(°F) a 203(°F).

Los gases de combustión salen del calentador a 410(°F). Del metano que entra, 70% se quema y forma dióxido de carbono, mientras que 30% se quema produciendo monóxido de carbono. ¿Cuál es la relación de flujo volumétrico necesario del gas combustible si no hay pérdidas de calor hacia los alrededores?

4.41. Un proceso para la producción de 1,3-butadieno se obtiene a partir de la deshidrogenación catalítica a presión atmosférica del 1-buteno de acuerdo con la reacción:

$$C_4H_8(g) \rightarrow C_4H_6(g) + H_2(g)$$

Para suprimir las reacciones laterales, la corriente de alimentación del 1-buteno se diluye con vapor en proporción de 10 moles de vapor por mol de 1-buteno. La reacción se realiza en forma *isotérmica* a 525 °C, y a esta temperatura 33% del 1-buteno se convierte a 1,3-butadieno. ¿Cuánto calor se transfiere al reactor por cada mol de 1-buteno que entra?

4.42. *a*) Un condensador enfriado por aire transfiere calor con una rapidez de 12(Btu)s^{-1} hacia el aire circundante a 70(°F). Si la temperatura del aire se eleva 20(°F), ¿cuál es la relación de flujo volumétrico que se requiere de aire?

b) Vuelva a considerar el inciso *a*) para una transferencia de calor de 12 kJ s^{-1}, aire a temperatura ambiente de 24 °C y un aumento de temperatura de 13°C.

4.43. *a*) Una unidad de aire acondicionado enfría 50 $(pie)^3$ s^{-1} de aire a 94(°F) hasta 68(°F). ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor requerida en (Btu)s^{-1}?

b) Vuelva a considerar el inciso *a*) para una relación de flujo de 1.5 m^3 s^{-1}, un cambio de temperatura de 35 a 25 °C y unidades de kJ s^{-1}.

4.44. Un calentador de agua quema propano trasmitiendo 80% del calor estándar de combustión del propano [a 25 °C con $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$ como productos] hacia el agua. Si el precio del propano es de $2.20 por galón medido a 25 °C, ¿cuál es el costo del calentamiento en $ por millón (Btu)? ¿Y en $ por MJ?

4.45. Determine la transferencia de calor (J mol^{-1}) cuando uno de los gases identificados abajo se calienta en un proceso de flujo estable de 25 a 500 °C a presión atmosférica.

a) Acetileno; *b*) Amoniaco; *c*) *n*-Butano; *d*) Dióxido de carbono;
e) Monóxido de carbono; *f*) Etano; *g*) Hidrógeno;
h) Cloruro de hidrógeno; *i*) Metano; *j*) Óxido nítrico; *k*) Nitrógeno;
l) Dióxido de nitrógeno; *m*) Óxido nítrico; *n*) Oxígeno; *o*) Propileno

4.46. Determine la temperatura final para uno de los gases del problema anterior si se transfiere calor en la cantidad de 30 000 J mol^{-1} al gas, inicialmente a 25 °C, en un proceso de flujo estable a presión atmosférica.

4.47. Se tiene la sugerencia de un análisis térmico cuantitativo como una técnica para verificar la composición de una corriente de gas binario. Para ilustrar el principio haga uno de los problemas siguientes:

a) Una mezcla de gases de metano/etano se calienta desde 25 a 250 °C a 1(atm) en un proceso de flujo estable. Si $Q = 11\,500$ J mol^{-1}, ¿cuál es la composición de la mezcla?
b) Una mezcla de gases de benceno/ciclohexano se calienta desde 100 a 400 °C a 1(atm) en un proceso de flujo estable. Si $Q = 54\,000$ J mol^{-1}, ¿cuál es la composición de la mezcla?
c) Una mezcla de gases de tolueno/etilbenceno se calienta desde 150 a 250 °C a 1(atm) en un proceso de flujo uniforme. Si $Q = 17\,500$ J mol^{-1}, ¿cuál es la composición de la mezcla?

4.48. Se genera de manera continua vapor saturado a 1(atm) y 100 °C a partir de agua líquida a 1(atm) y 25 °C, mediante contacto térmico con aire caliente en un intercambiador de calor a contraflujo. El aire fluye continuamente a 1(atm). Determine valores para (vapor)/(aire) para dos casos:

a) El aire entra al intercambiador a 1 000 °C.
b) El aire entra al intercambiador a 500 °C.

Para ambos casos, suponga una aproximación mínima ΔT para el intercambio de calor de 10 °C.

4.49. Por lo regular, el vapor de agua saturado, es decir, el *vapor*, se emplea como una fuente de calor en aplicaciones de intercambio de calor. ¿Por qué se utiliza vapor *saturado*? ¿Por qué el vapor de *agua* saturado? En una planta de dimensiones promedio, por lo general tienen disponible vapor saturado a diferentes presiones; por ejemplo, vapor saturado a 4.5, 9, 17 y 33 bar. Pero cuanto mayor sea la presión menor será el contenido de energía útil (¿por qué?) y mayor será el costo unitario. En tal caso ¿por qué se utiliza el vapor a muy alta presión?

4.50. La oxidación de la glucosa proporciona la fuente principal de energía para las células animales. Suponga que los reactivos son glucosa [$C_6H_{12}O_6(s)$] y oxígeno [$O_2(g)$]. Los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$.

a) Escriba una ecuación balanceada para la oxidación de la glucosa y determine el calor estándar de la reacción a 298 K.
b) Durante un día, una persona promedio consume aproximadamente 150 kJ de energía por kg de masa corporal. Suponiendo que la glucosa sea la única fuente de energía, calcule la masa (en gramos) de la glucosa requerida diariamente para mantener a una persona de 57 kg.
c) Para una población de 275 millones de personas, ¿cuánta masa de CO_2 (un gas de invernadero) se produce cada día exclusivamente por la respiración?

Datos: para la glucosa, $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -1\,274.4$ kJ mol^{-1}. Ignore el efecto de la temperatura sobre el calor de la reacción.

4.51. Un combustible de gas natural contiene 85% mol de metano, 10% mol de etano y 5% mol de nitrógeno.

a) ¿Cuál es el calor estándar de la combustión (kJ mol^{-1}) del combustible a 25 °C con $H_2O(g)$ como producto?
b) Se suministra el combustible a un horno con 50% de aire en exceso, introduciéndose ambos a 25 °C. El producto sale a 600 °C. Si la combustión es completa y no se presentan otras reacciones, ¿cuánto calor (kJ mol^{-1} de combustible) se transfiere en el horno?

Capítulo 5

La segunda ley de la termodinámica

La termodinámica esta interesada en las transformaciones de la energía, y sus leyes que describen los límites dentro de los cuales se observa que ocurren dichas transformaciones. La primera ley revela que la energía se conserva, pero esta imposición no restringe la dirección en la que sucede el proceso. Incluso, toda la experiencia indica la existencia de tal restricción; de esta manera, el planteamiento conciso constituye la *segunda* ley.

Las diferencias entre las dos formas de energía, calor y trabajo, proporcionan alguna idea de la segunda ley. En un balance de energía, tanto el calor como el trabajo se incluyen como simples términos aditivos, lo cual implica que una unidad de calor, un joule, equivale a la misma unidad de trabajo. Aun cuando esto es válido para un balance de energía, la experiencia enseña que existe diferencia de clase entre el calor y el trabajo. Esta experiencia se resume por los hechos siguientes.

El trabajo se transforma sin dificultad en otras formas de energía: por ejemplo, en energía potencial al elevar un objeto, en energía cinética al acelerar una masa, en energía eléctrica al funcionar un generador. Es posible realizar estos procesos con una eficiencia de conversión de 100% al eliminar la fricción, que es un proceso disipativo que transforma el trabajo en calor. En realidad, el trabajo se transforma por completo y sin dificultad en calor, como lo demostraron los experimentos de Joule.

Por otra parte, han fracasado todos los esfuerzos para diseñar un proceso de conversión continua y completa de calor en trabajo, o en energías mecánica o eléctrica. A pesar de las mejoras realizadas a los dispositivos empleados, la eficiencia de conversión no excede de 40%. Es evidente que el calor es una forma de energía intrínsecamente menos útil y, por tanto, menos valiosa que una cantidad igual de trabajo o de energías mecánica o eléctrica.

Si profundizamos en nuestra experiencia, sabemos que el flujo de calor entre dos cuerpos siempre se da del más caliente al más frío, y nunca en sentido contrario (sección 1.9). Este hecho es de tal importancia que su replanteamiento sirve como una expresión aceptable de la segunda ley.

5.1 PRESENTACIÓN DE LA SEGUNDA LEY

Las observaciones antes descritas sugieren una restricción general relacionada con el proceso, la que va más allá de la impuesta por la primera ley. De igual manera, la segunda ley se expresa por medio de dos aseveraciones que describen esta restricción:

- **Afirmación 1:** Ningún mecanismo puede funcionar de manera tal que su *único efecto* (en el sistema y en los alrededores) sea la conversión completa del calor que el sistema absorbe en trabajo hecho por el mismo.

- **Afirmación 2:** Ningún proceso consiste exclusivamente en la transferencia de calor desde un nivel de temperatura determinado a otro superior.

La primera afirmación no establece que no sea posible que el calor se convierta en trabajo, sólo que el proceso no puede dejar sin cambio ni al sistema ni a los alrededores. Considere un ensamble que consiste de pistón/cilindro el cual contiene un gas ideal que se expande de manera reversible a temperatura constante hasta una presión más baja. De acuerdo con la ecuación (2.3), $\Delta U^t = Q + W$. Para un gas ideal, $\Delta U^t = 0$ y, por lo tanto, $Q = -W$. El calor absorbido por el gas desde los alrededores es igual al trabajo transferido a los alrededores por la expansión reversible del gas. En principio parece una contradicción de la afirmación 1, puesto que en los alrededores el resultado es la conversión completa de calor en trabajo. De cualquier modo, además la afirmación requiere que en el sistema no ocurra ningún cambio, requisito que no se cumple debido al cambio en la presión.

Este proceso está limitado de otra manera, porque la presión del gas con el tiempo alcanza la de los alrededores y cesa la expansión. Por lo tanto, la producción continua de trabajo a partir de calor por este método es imposible. Si se restaura el estado original del sistema a fin de cumplir con las condiciones de la primera afirmación, se necesita energía de los alrededores en forma de trabajo para comprimir el gas que de regreso a su presión original. Al mismo tiempo se transfiere energía en forma de calor a los alrededores, a fin de mantener la temperatura constante. Este proceso en sentido opuesto requiere al menos de la cantidad de trabajo ganada por la expansión; por tanto, no se produce trabajo neto. Es evidente que la afirmación 1 se puede expresar de una manera alternativa, esto es:

- **Afirmación 1a:** Es imposible convertir completamente, a través de un proceso cíclico, el calor que absorbe el sistema en trabajo hecho por el mismo.

La palabra *cíclico* requiere que el sistema recupere en forma periódica su estado original. En el caso de un gas dentro de un montaje pistón/cilindro, después de una expansión inicial es posible seguir a traves de ciertas etapas y restituir el estado inicial, de este modo se produce un ciclo completo. Si el proceso se repite, éste será cíclico. La restricción para un proceso *cíclico* en la afirmación 1a considera la misma limitación introducida por las palabras *único efecto* incluidas en la afirmación 1.

La segunda ley no prohíbe la producción de trabajo a partir del calor, pero pone límite en un proceso cíclico de cuánto calor se puede convertir en trabajo hecho por el proceso. Con excepción del agua y de la energía del viento, la conversión parcial de calor en trabajo es la base de casi toda la producción comercial de energía. La etapa que sigue es el desarrollo de una expresión cuantitativa para la eficiencia de esta conversión en el tratamiento de la segunda ley.

5.2 MÁQUINAS TÉRMICAS

El planteamiento clásico de la segunda ley se fundamenta en un punto de vista *macroscópico* de las propiedades, que es independiente de cualquier conocimiento de la estructura de la materia o comportamiento de las moléculas. Este planteamiento se origina del estudio de las *máquinas térmicas*, que son dispositivos o máquinas que producen trabajo a partir del calor en un proceso cíclico. Un ejemplo es una planta termoeléctrica en la que el fluido de trabajo (H_2O) regresa periódicamente a su estado original. Este ciclo (en su forma más simple) se compone de las etapas siguientes:

- El agua líquida se bombea desde un condensador hacia una caldera a presión alta.
- El calor de un combustible (calor de combustión de un combustible fósil o calor de una reacción nuclear) se transfiere en la caldera al agua, convirtiendo en vapor de alta temperatura a la presión de la caldera.
- La energía se transfiere como trabajo de flecha, a través del vapor hacia los alrededores, mediante un dispositivo tal como una turbina, en la cual el vapor se expande hasta la presión y temperatura reducidas.
- El vapor que sale de la turbina se condensa mediante transferencia de calor hacia los alrededores, produciendo agua líquida que regresa a la caldera, de esta manera concluye el ciclo.

Las características esenciales de todos los ciclos de las máquinas térmicas son la absorción de calor a altas temperaturas, la disipación de calor hacia los alrededores a menor temperatura y la producción de trabajo. En el tratamiento teórico de las máquinas térmicas, los dos niveles de temperatura que caracterizan su funcionamiento se mantienen por *depósitos térmicos*, suponer cuerpos capaces de absorber o disipar una cantidad inmensa de calor sin cambiar su temperatura.[1] Durante el funcionamiento, el fluido de trabajo de una máquina térmica absorbe calor $|Q_H|$ desde un depósito caliente, produce una cantidad neta de trabajo $|W|$, desprende calor $|Q_C|$ hacia un depósito frío, y regresa a su estado inicial. Por lo tanto, la primera ley se reduce a:

$$|W| = |Q_H| - |Q_C| \tag{5.1}$$

La *eficiencia térmica* de la máquina se define como: $\eta \equiv$ salida neta de trabajo/calor absorbido. Con la ecuación (5.1) esto se convierte en:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} \tag{5.2}$$

Se acostumbra indicar valor absoluto para hacer a las ecuaciones independientes de la convención de signo para Q y W. Para que η sea igual a uno (100% de eficiencia térmica), $|Q_C|$ debe ser cero. Hasta ahora no se ha construido una máquina para la que esto sea cierto; siempre se disipa algo de calor hacia el depósito frío. Este resultado de la experiencia de la ingeniería es el fundamento de las afirmaciones 1 y 1*a* de la segunda ley.

Si una eficiencia térmica de 100% no es posible para las máquinas térmicas, en tal caso, ¿qué establece el límite superior? Sin duda, lo que se esperaría es que la eficiencia térmica de una máquina dependa del grado de reversibilidad de su funcionamiento. En efecto, una máquina térmica que funciona de una manera que es por completo reversible es muy especial y se llama *máquina de Carnot*. Las características de esta máquina ideal fueron descritas por primera vez por N. L. S. Carnot[2] en 1824. Las cuatro etapas que constituyen un *ciclo de Carnot* se desarrollan en el orden siguiente:

[1] La región del quemador de un horno es, en efecto, un depósito caliente, mientras que la atmósfera circundante es un depósito frío.

[2] Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832), ingeniero francés.

- **Etapa 1:** Un sistema a una temperatura inicial de un depósito frío a T_C se somete a un proceso adiabático *reversible* que origina que su temperatura aumente hasta la de un depósito caliente a la temperatura T_H.
- **Etapa 2:** El sistema se mantiene en contacto con el depósito caliente a T_H, y se somete a un proceso isotérmico *reversible*, durante el cual se absorbe calor $|Q_H|$ desde el depósito caliente.
- **Etapa 3:** El sistema se somete a un proceso adiabático *reversible* en dirección contraria a la de la etapa 1, que conduce a su temperatura de regreso hasta la del depósito frío T_C.
- **Etapa 4:** El sistema se mantiene en contacto con el depósito a T_C, y se somete a un proceso isotérmico *reversible* en dirección opuesta a la de la etapa 2 que lo regresa a su estado inicial con disipación de calor $|Q_C|$ hacia el depósito frío.

En principio, este conjunto de procesos es posible realizarse en cualquier clase de sistema, pero sólo unos cuantos, que se describirán más adelante, los que son de interés práctico. Sin importar el sistema, el balance de energía de la ecuación (5.1) requiere que $|W| = |Q_H| - |Q_C|$.

Una máquina de Carnot funciona entre dos depósitos térmicos, de tal manera que todo el calor que absorbe se transfiere a la temperatura constante del depósito caliente, y todo el calor disipado lo cede a la temperatura constante del depósito frío. Cualquier máquina *reversible* que funciona entre dos depósitos de calor es una máquina de Carnot; una máquina que funciona con un ciclo distinto necesariamente debe transferir calor a través de diferencias finitas de temperatura y, por lo tanto, no es posible que sea reversible.

Teorema de Carnot

La afirmación 2 de la segunda ley es la base para el *teorema de Carnot*:

> **Para dos depósitos de calor determinados ninguna máquina tiene la eficiencia térmica más alta que la máquina de Carnot.**

Para demostrar el teorema de Carnot suponga la existencia de una máquina E con una eficiencia térmica más grande que la de una máquina de Carnot que absorbe calor $|Q_H|$ desde el depósito caliente, produce trabajo $|W|$ y desprende calor $|Q_H| - |W|$ hacia el depósito frío. La máquina E absorbe calor $|Q'_H|$ desde el mismo depósito caliente, produce el mismo trabajo $|W|$ y desprende calor $|Q'_H| - |W|$ al mismo depósito frío. Si la máquina E tiene la eficiencia más grande,

$$\frac{|W|}{|Q'_H|} > \frac{|W|}{|Q_H|} \qquad \text{y} \qquad |Q_H| > |Q'_H|$$

Ya que la máquina de Carnot es reversible, es posible que funcione en sentido contrario; por lo tanto, el ciclo de Carnot se recorre en dirección contraria, y se convierte en un ciclo de refrigeración reversible en el que las cantidades $|Q_H|$, $|Q_C|$ y $|W|$ son las mismas que para el ciclo de la máquina, pero en dirección opuesta. Suponga que la máquina E acciona a la máquina de Carnot en dirección contraria como un refrigerador de Carnot, como se muestra de manera esquemática en la figura 5.1. Para la combinación máquina/refrigerador el calor neto que es extraído desde el depósito frío es:

$$|Q_H| - |W| - \left(|Q'_H| - |W|\right) = |Q_H| - |Q'_H|$$

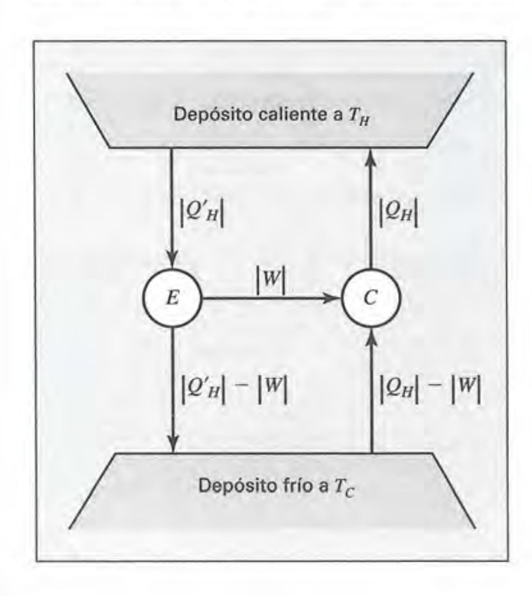


Figura 5.1: Máquina E en funcionamiento de un refrigerador de Carnot C.

El calor neto suministrado al depósito caliente también es $|Q_H| - |Q'_H|$. Por lo tanto, el único resultado de la combinación máquina/refrigerador es la transferencia de calor desde la temperatura T_C hasta la temperatura mayor T_H. Ya que esto es una violación de la afirmación 2 de la segunda ley, es incorrecta la observación original de que la máquina E tiene una eficiencia térmica mayor que la máquina de Carnot, y además queda demostrado el teorema de Carnot.

De manera semejante, es posible demostrar que todas las máquinas de Carnot que funcionan entre los depósitos de calor a las mismas dos temperaturas tienen la misma eficiencia térmica. En estos términos se establece un *corolario del teorema de Carnot*:

> **La eficiencia térmica de una máquina de Carnot depende únicamente de los niveles de temperatura y no de la sustancia de trabajo de la máquina.**

5.3 ESCALAS DE TEMPERATURA TERMODINÁMICA

En el análisis anterior identificamos los niveles de temperatura con la escala Kelvin, establecida con la termometría del gas ideal. Esto no impide aprovechar la oportunidad que ofrece la máquina de Carnot de establecer una escala de temperatura *termodinámica* que en verdad sea independiente de las propiedades del material. Supongamos que θ representa la temperatura en alguna escala empírica que identifica correctamente los niveles de temperatura. Consideremos dos máquinas de Carnot, una que funciona entre el depósito a θ_H y un depósito frío con una temperatura θ_C, y una segunda que funciona entre el depósito a θ_C y un depósito aún más frío a θ_F, como se muestra en la figura 5.2. El calor que disipa la primera máquina, $|Q_C|$, lo absorbe la segunda; por lo tanto, las dos máquinas que trabajan en conjunto constituyen una tercera máquina de Carnot que absorbe calor $|Q_H|$ desde el depósito a θ_H, y disipa calor $|\theta_F|$ al depósito a θ_F. El corolario del teorema de Carnot indica que la eficiencia térmica de la primera máquina es una función de θ_H y θ_C:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \phi(\theta_H, \theta_C)$$

Figura 5.2: Las máquinas de Carnot 1 y 2 constituyen una tercera máquina de Carnot.

Al reacomodar se obtiene:
$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{1}{1 - \phi(\theta_H, \theta_C)} = f(\theta_H, \theta_C) \tag{5.3}$$
donde f es una función desconocida.

Para la segunda y tercera máquinas, las ecuaciones que se aplican tienen la misma forma funcional:
$$\frac{|Q_C|}{|Q_F|} = f(\theta_C, \theta_F) \qquad \text{y} \qquad \frac{|Q_H|}{|Q_F|} = f(\theta_H, \theta_F)$$
Al dividir la segunda de estas ecuaciones entre la primera se obtiene:
$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{f(\theta_H, \theta_F)}{f(\theta_C, \theta_F)}$$
Al comparar esta ecuación con la (5.3) se demuestra que la temperatura arbitraria θ_F se debe eliminar del cociente de la derecha:
$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\psi(\theta_H)}{\psi(\theta_C)} \tag{5.4}$$
donde ψ es otra función desconocida.

Observamos de la ecuación (5.4) que las ψs evaluadas a dos temperaturas termodinámicas (θ) se encuentran en la misma proporción que los valores absolutos del calor absorbido y el calor disipado por una máquina de Carnot, que funciona entre estos dos niveles de temperatura, y de manera completamente independiente de las propiedades de cualquier sustancia. Ya que la selección de la escala es arbitraria, es posible establecer θ como la temperatura Kelvin T, por lo tanto la ecuación (5.4) será:
$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{\psi(T_H)}{\psi(T_C)} \tag{5.5}$$
Esto permite que se determine la función ψ.

Escala de temperatura del gas ideal; ecuaciones de Carnot

El ciclo recorrido por un gas ideal que sirve como fluido de trabajo en una máquina de Carnot se muestra en el diagrama PV de la figura 5.3. Éste consiste en cuatro procesos *reversibles* que corresponden a las etapas 1 a 4 del ciclo general de Carnot descrito en la sección anterior:

- $a \to b$ Compresión adiabática hasta que la temperatura aumente de T_C a T_H.
- $b \to c$ Expansión isotérmica a un punto arbitrario c con absorción de calor $|Q_H|$.
- $c \to d$ Expansión adiabática hasta que la temperatura disminuya a T_C.
- $d \to a$ Compresión isotérmica hasta el estado inicial con disipación de calor $|Q_C|$.

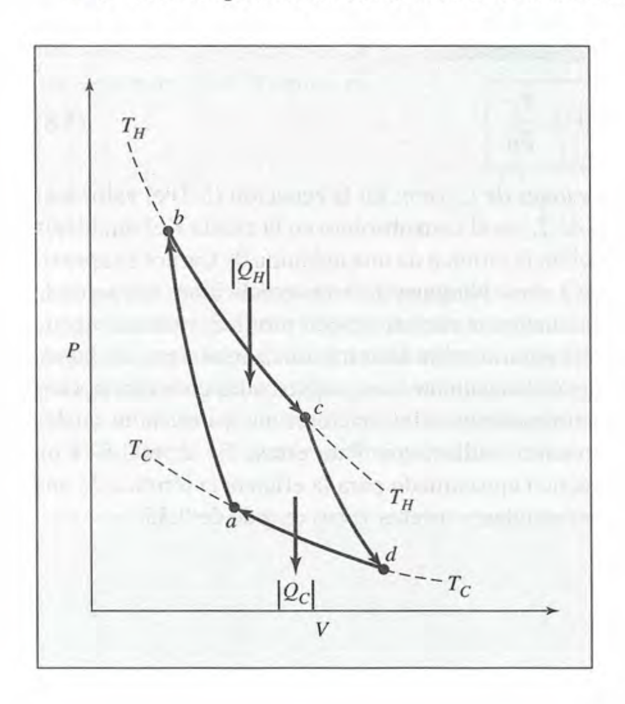


Figura 5.3: Diagrama *PV* que ilustra el ciclo de Carnot para un gas ideal.

Para las etapas isotérmicas $b \to c$ y $d \to a$, la ecuación (3.27) produce:

$$|Q_H| = RT_H \ln \frac{V_c}{V_b} \qquad \text{y} \qquad |Q_C| = RT_C \ln \frac{V_d}{V_a}$$

Por lo tanto,

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} \frac{\ln(V_c/V_b)}{\ln(V_d/V_a)} \tag{5.6}$$

Para un proceso adiabático la ecuación (3.22) con $dQ = 0$ será,

$$-\frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$$

Para las etapas $a \to b$ y $c \to d$, la integración da:

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln \frac{V_a}{V_b} \qquad \text{y} \qquad \int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

Dado que los lados izquierdos de estas dos ecuaciones son iguales,

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \qquad \text{o} \qquad \ln \frac{V_c}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_a}$$

ahora la ecuación (5.6) será:

$$\boxed{\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}} \tag{5.7}$$

Al comparar este resultado con la ecuación (5.5) se produce la relación funcional más simple posible para ψ, es decir, $\psi(T) = T$. De esta manera, concluimos que la escala de temperaturas Kelvin, basada en las propiedades del gas ideal, es de hecho una escala termodinámica independiente de las características de cualquier sustancia particular. Al sustituir la ecuación (5.7) en la (5.2) se obtiene:

$$\boxed{\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}} \tag{5.8}$$

Las ecuaciones (5.7) y (5.8) se conocen como *ecuaciones de Carnot*. En la ecuación (5.7) el valor más pequeño posible de $|Q_C|$ es cero; el valor correspondiente de T_C es el cero absoluto en la escala Kelvin, lo que sucede a –273.15 °C. La ecuación (5.8) muestra que la eficiencia térmica de una máquina de Carnot se aproxima a la unidad sólo cuando T_H se acerca al infinito o T_C a cero. Ninguna de estas condiciones existe en la Tierra; por lo tanto, todas las máquinas térmicas terrestres funcionan con eficiencias térmicas menores que la unidad. Los depósitos fríos que están disponibles de manera natural sobre la tierra son la atmósfera, los lagos, los ríos y los océanos, para los cuales $T_C \simeq 300$ K. Los depósitos calientes son objetos tales como los hornos donde la temperatura se mantiene por ignición de combustibles fósiles y los reactores nucleares en los cuales la temperatura se mantiene mediante la fisión de los elementos radiactivos. Para estas, $T_H \simeq 600$ K. Con estos valores, $\eta = 1 - 300/600 = 0.5$; éste es un límite práctico aproximado para la eficiencia térmica de una máquina de Carnot. Las máquinas térmicas reales son irreversibles y η raras veces excede de 0.35.

Ejemplo 5.1

Una planta termoeléctrica, de 800 000 kW nominales, genera vapor a 585 K y disipa calor a un río a 295 K. Si la eficiencia térmica de la planta es 70% del máximo valor posible, ¿cuánto calor disipa al río según la potencia nominal?

Solución 5.1

La máxima eficiencia térmica posible se conoce por la ecuación (5.8). Con T_H como la temperatura de generación del vapor y T_C como la temperatura del río:

$$\eta_{\text{máx}} = 1 - \frac{295}{585} = 0.4957 \qquad \text{y} \qquad \eta = (0.7)(0.4957) = 0.3470$$

donde η es la eficiencia térmica real. Las ecuaciones (5.1) y (5.2) se pueden combinar para eliminar $|Q_H|$; el resultado para $|Q_C|$ nos lleva a:

$$|Q_C| = \left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)|W| = \left(\frac{1-0.347}{0.347}\right)(800\,000) = 1\,505\,500 \text{ kW}$$

Esta cantidad de calor de 1 505 500 kJ s^{-1} provocaría un incremento de la temperatura en varios °C de un río de tamaño moderado.

5.4 ENTROPÍA

La ecuación (5.7) para una máquina de Carnot se puede escribir como:

$$\frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_C|}{T_C}$$

Si las cantidades de calor se refieren a la sustancia o fluido de trabajo de la máquina (en vez de los depósitos de calor), el valor numérico de Q_H es positivo y el de Q_C negativo. Por lo tanto, la ecuación equivalente sin los signos de valor absoluto es,

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{-Q_C}{T_C}$$

O bien,

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_C}{T_C} = 0 \tag{5.9}$$

Así, para un ciclo completo de una máquina de Carnot, las dos cantidades Q/T asociadas con la absorción y disipación de calor por el fluido de trabajo de la máquina, deben sumar cero. El fluido de trabajo de una máquina cíclica regresa periódicamente a su estado inicial, y sus propiedades, por ejemplo la temperatura, la presión y la energía interna, retornan a sus valores iniciales. En realidad, una característica básica de una propiedad es que la suma de sus cambios es cero para cualquier ciclo completo. Por esto, para un ciclo de Carnot la ecuación (5.9) sugiere la existencia de una propiedad cuyos cambios se conocen por las cantidades Q/T.

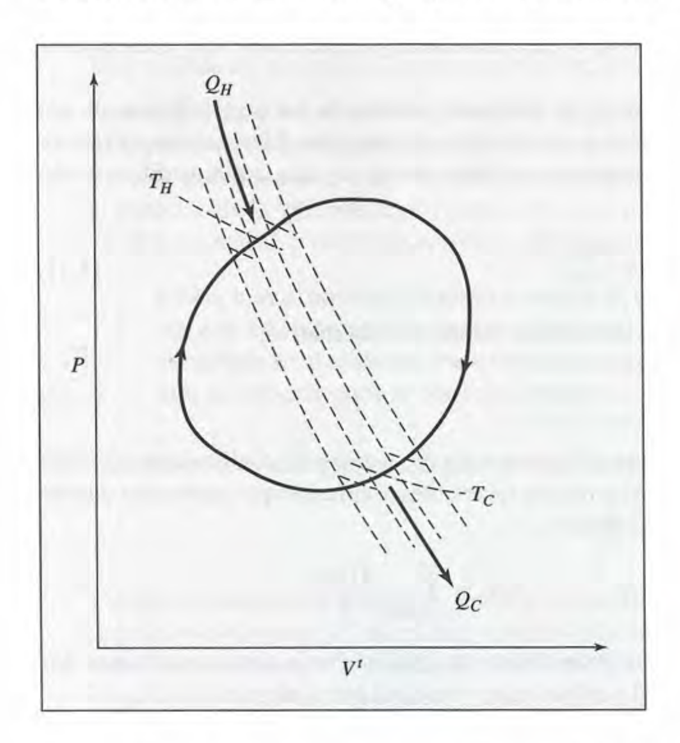


Figura 5.4: Un proceso cíclico reversible arbitrario ilustrado en un diagrama PV^t.

Ahora, el objetivo es mostrar que la ecuación (5.9), aplicable al ciclo reversible de Carnot, también es útil para otros ciclos reversibles. La curva cerrada en el diagrama PV^t de la figura 5.4 representa un ciclo re-

versible arbitrario que es recorrido por un fluido arbitrario. Divida el área encerrada por una serie de curvas adiabáticas reversibles; como estas curvas no se intersectan (problema 5.1), es posible dibujarlas, de manera arbitraria, muy cercanas entre si . En la figura se muestran algunas de estas curvas como líneas discontinuas. Las curvas adiabáticas adyacentes se unen con dos isotermas cortas reversibles que se aproximan a la curva del ciclo arbitrario tanto como sea posible. Es evidente que la aproximación mejora a medida que es menor el espacio entre las curvas adiabáticas. Cuando la separación se hace pequeña de manera arbitraria, el ciclo original está representado fielmente. Cada par de curvas adiabáticas adyacentes y sus isotermas que unen a las curvas, representan un ciclo de Carnot para el que se aplica la ecuación (5.9).

Cada ciclo de Carnot tiene su propio par de isotermas T_H y T_C, y las cantidades de calor asociadas Q_H y Q_C. Éstas se indican en la figura 5.4 para un ciclo representativo. Cuando el espacio entre las curvas adiabáticas es muy pequeño las etapas isotérmicas son infinitesimales; las cantidades de calor serán dQ_H y dQ_C, y la ecuación (5.9) para cada ciclo de Carnot se escribe como:

$$\frac{dQ_H}{T_H} + \frac{dQ_C}{T_C} = 0$$

En esta ecuación T_H y T_C, temperaturas absolutas del fluido de trabajo de las máquinas de Carnot, son también las temperaturas con las que el fluido de trabajo recorre un ciclo arbitrario. La sumatoria de todas las cantidades dQ/T para las máquinas de Carnot conduce a la integral:

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \tag{5.10}$$

donde el círculo en la integral significa integración sobre el ciclo arbitrario, y el subíndice "rev" indica que el ciclo es reversible.

Así, las cantidades dQ_{rev}/T suman cero para un ciclo arbitrario, mostrando las características de una propiedad. Debido a esto, deducimos la existencia de una propiedad cuyos cambios diferenciales para un ciclo arbitrario se conocen por estas cantidades. La propiedad se llama *entropía* y sus cambios diferenciales son:

$$dS^t = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \tag{5.11}$$

donde S^t es la entropía total (diferente a la molar) de un sistema. De manera alternativa,

$$\boxed{dQ_{\text{rev}} = T\,dS^t} \tag{5.12}$$

Los puntos A y B en el diagrama PV^t de la figura 5.5 representan dos estados de equilibrio de un fluido particular, y las trayectorias ACB y ADB muestran dos procesos reversibles arbitrarios que unen estos puntos. Al integrar la ecuación (5.11), en cada trayectoria se obtiene:

$$\Delta S^t = \int_{ACB} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \qquad \text{y} \qquad \Delta S^t = \int_{ADB} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

donde, de acuerdo con la ecuación (5.10), las dos integrales deben ser iguales. Por lo tanto, concluimos que ΔS^t es independiente de la trayectoria, y representa el cambio en la propiedad conocido por $S^t_B - S^t_A$.

Si el fluido cambia del estado A al estado B mediante un proceso *irreversible*, el cambio en la entropía debe seguir siendo $\Delta S^t = S^t_B - S^t_A$, pero el experimento muestra que este resultado *no* se conoce por $\int dQ/T$ evaluado para el proceso irreversible mismo, ya que el cálculo de los cambios en la entropía mediante esta integral en general se debe realizar sobre trayectorias reversibles.

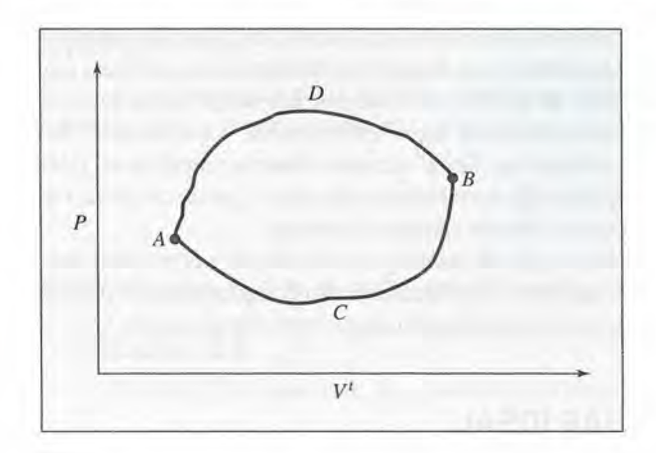


Figura 5.5: Dos trayectorias reversibles que unen los estados de equilibrio A y B.

Sin embargo, el cambio en la entropía de un *depósito de calor* siempre se conoce por Q/T, donde Q es la cantidad de calor transferida hacia o desde un depósito a temperatura T, si la transferencia es reversible o irreversible. La razón es que el efecto de la transferencia de calor sobre un depósito de calor es el mismo sin importar la temperatura de la fuente o del dispositivo consumidor de calor.

Si el proceso es reversible y adiabático, $dQ_{\text{rev}} = 0$; por lo tanto, de la ecuación (5.11), $dS^t = 0$. De este modo, la entropía de un sistema es constante durante un proceso adiabático reversible, además se dice que el proceso es *isentrópico*.

Este análisis de la entropía se resume de la forma siguiente :

- La entropía debe su existencia a la segunda ley, que surge de manera similar a la energía interna a partir de la primera ley. La ecuación (5.11) es la fuente final de todas las ecuaciones que relacionan a la entropía con las cantidades ponderables. Ésta no representa una definición de la entropía, ya que no existe en el contexto de la termodinámica clásica. Lo que sí proporciona es el medio para calcular los *cambios* en esta propiedad, y su naturaleza esencial se resume en el axioma siguiente:

  Existe una propiedad llamada entropía *S*, una propiedad intrínseca de un sistema que se relaciona de manera funcional a las coordenadas mensurables que caracterizan al sistema. Para un proceso reversible los cambios en esta propiedad se conocen por la ecuación (5.11).

- El cambio en la entropía de cualquier sistema sometido a un proceso finito *reversible* es:

$$\Delta S^t = \int \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \tag{5.13}$$

- Cuando un sistema se somete un proceso *irreversible* entre dos estados de equilibrio, el cambio en la entropía del sistema ΔS^t se evalúa, aplicando la ecuación (5.13), a *un proceso reversible elegido de manera arbitraria* que logra el mismo cambio de estado que el proceso real. La integración *no* se realiza para la trayectoria irreversible. Ya que la entropía es una función de estado, son idénticos los cambios en la entropía de los procesos reversible e irreversible.

En el caso especial de un proceso *mecánicamente reversible* (sección 2.8), el cambio en la entropía del sistema se evalúa de manera correcta aplicando $\int dQ/T$ al proceso real, aun cuando la *transferencia de calor*

entre el sistema y los alrededores sea irreversible. La razón es que resulta irrelevante, en lo que se refiere al sistema, si la desigualdad de temperatura que provoca la transferencia de calor es diferencial (lo que hará que el proceso sea reversible) o finita. El cambio de entropía de un sistema *causado por la transferencia de calor* siempre se puede calcular con $\int dQ/T$, ya sea que la transferencia de calor sea reversible o irreversible. Sin embargo, cuando un proceso es irreversible debido a diferencias finitas de otras fuerzas impulsoras, tales como la presión o el cambio en la entropía, no sólo se debe a la transferencia de calor, y para su cálculo se debe idear un proceso mecánicamente reversible que logre el mismo cambio de estado.

Esta introducción a la entropía a través de una consideración de las máquinas térmicas es el planteamiento clásico, el cual sigue de manera estrecha el desarrollo histórico. Un planteamiento complementario, basado en los conceptos moleculares y en la mecánica estadística, se considera de manera breve en la sección 5.11.

5.5 CAMBIOS DE ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL

Para una mol o unidad de masa de un fluido que se somete a un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado, la primera ley, ecuación (2.8), será:

$$dU = dQ_{\text{rev}} - P\,dV$$

Derivando la ecuación que define a la entalpía, $H = U + PV$, se obtiene:

$$dH = dU + P\,dV + V\,dP$$

Sustituyendo dU se obtiene:

$$dH = dQ_{\text{rev}} - P\,dV + P\,dV + V\,dP$$

o

$$dQ_{\text{rev}} = dH - V\,dP$$

Para un gas ideal, $dH = C_P^{ig}\,dT$ y $V = RT/P$. Con estas sustituciones y dividiendo entre T,

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P}$$

Como resultado de la ecuación (5.11), ésta será:

$$dS = C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \qquad \text{o} \qquad \frac{dS}{R} = \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - d\ln P$$

donde S es la entropía molar de un gas ideal. Al integrar desde un estado inicial con condiciones T_0 y P_0 al estado final con condiciones T y P, se obtiene:

$$\boxed{\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_0}^{T}\frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} - \ln\frac{P}{P_0}} \tag{5.14}$$

Aunque se ha *deducido* para un proceso mecánicamente reversible, esta ecuación sólo relaciona las propiedades y es independiente del proceso que causa el cambio de estado. Por lo tanto, es una ecuación general para el cálculo de los cambios en la entropía de un gas ideal.

Ejemplo 5.2

Para un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, que se somete a un proceso reversible adiabático (y por lo tanto isentrópico), la ecuación (3.30b) se escribe como:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Demuestre que ésta es la misma ecuación que se obtiene al aplicar la ecuación (5.14) con $\Delta S = 0$.

Solución 5.2

Ya que C_P^{ig} es constante, la ecuación (5.14) es posible escribir como:

$$0 = \ln\frac{T_2}{T_1} - \frac{R}{C_P^{ig}}\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Al aplicar la ecuación (3.19) para un gas ideal, con $\gamma = C_P^{ig}/C_V^{ig}$:

$$C_P^{ig} = C_V^{ig} + R \qquad \text{o} \qquad \frac{R}{C_P^{ig}} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

De donde,

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\gamma-1}{\gamma}\ln\frac{P_2}{P_1}$$

Este resultado se transforma fácilmente en la ecuación dada.

La ecuación (4.4) para la capacidad calorífica molar en función de la temperatura C_P^{ig} permite la integración del primer término del lado derecho de la ecuación (5.14). El resultado se puede expresar en forma conveniente como

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} = A\ln\tau + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2}\right)\left(\frac{\tau+1}{2}\right)\right](\tau - 1) \tag{5.15}$$

donde $\tau \equiv T/T_0$. Ya que esta integral se debe evaluar con frecuencia. En el apéndice D se incluyen programas de computadora representativos para su evaluación. Con fines computacionales, el lado derecho de la ecuación (5.15) se define como la función, ICPS(T0,T;A,B,C,D). Por lo tanto la ecuación (5.15) será:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P^{ig}}{R}\frac{dT}{T} = \text{ICPS(T0,T;A,B,C,D)}$$

También los programas de computadora calculan una capacidad calorífica media definida como:

$$\langle C_P^{ig}\rangle_S = \frac{\int_{T_0}^{T} C_P^{ig}\, dT/T}{\ln(T/T_0)} \tag{5.16}$$

En este caso, el subíndice "S" denota un valor medio específico para los cálculos de la entropía. Por lo tanto, al dividir la ecuación (5.15) entre $\ln(T/T_0)$ o $\ln \tau$, se obtiene:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = A + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \left(\frac{\tau - 1}{\ln \tau} \right) \tag{5.17}$$

El lado derecho de esta ecuación se define como otra función, MCPS(T0,T;A,B;C,D). En tal caso la ecuación (5.17) será:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = \text{MCPS(T0,T;A,B,C,D)}$$

Al resolver para la integral de la ecuación (5.16), se obtiene:

$$\int_{T_0}^{T} C_P^{ig} \frac{dT}{T} = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0}$$

y la ecuación (5.14) será:

$$\boxed{\frac{\Delta S}{R} = \frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} \ln \frac{T}{T_0} - \ln \frac{P}{P_0}} \tag{5.18}$$

Esta forma de la ecuación para los cambios de entropía de un gas ideal es útil cuando se requiere hacer cálculos iterativos.

Ejemplo 5.3

Gas metano a 550 K y 5 bar se somete a una expansión adiabática reversible a 1 bar. Determine su temperatura final suponiendo que el metano es un gas ideal bajo estas condiciones.

Solución 5.3

Para este proceso $\Delta S = 0$, y la ecuación (5.18) será:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{1}{5} = -1.6094$$

Ya que $\langle C_P^{ig} \rangle_S$ depende de T_2, esta ecuación se reescribe para una solución iterativa:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{-1.6094}{\langle C_P^{ig} \rangle_S / R} \qquad \text{o} \qquad T_2 = T_1 \exp \left(\frac{-1.6094}{\langle C_P^{ig} \rangle_S / R} \right)$$

las constantes de la tabla C.1, la evaluación de $\langle C_P^{ig} \rangle_S / R$ está dada por la ecuación (5.17) escrita en esta forma funcional,

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = \text{MCPS(550,T2;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)}$$

Con un valor inicial de $T_2 < 550$, calcule un valor de $\langle C_P^{ig} \rangle_S/R$ para sustituirlo en la ecuación para T_2. Este valor nuevo de T_2 permite volver a calcular $\langle C_P^{ig} \rangle_S/R$, y el proceso continúa hasta que se obtiene la convergencia en el valor final de $T_2 = 411.34$ K.

5.6 PLANTEAMIENTO MATEMÁTICO DE LA SEGUNDA LEY

Considere dos depósitos de calor, uno a la temperatura T_H y otro a una temperatura menor T_C. Sea $|Q|$ la cantidad de calor transferido desde el depósito más caliente al más frío. Los cambios en la entropía de los depósitos a T_H y T_C son:

$$\Delta S_H^t = \frac{-|Q|}{T_H} \qquad \text{o} \qquad \Delta S_C^t = \frac{|Q|}{T_C}$$

La suma de estos cambios de entropía es:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_H^t + \Delta S_C^t = \frac{-|Q|}{T_H} + \frac{|Q|}{T_C} = |Q| \left(\frac{T_H - T_C}{T_H T_C} \right)$$

Porque $T_H > T_C$, el cambio en la entropía *total* resultante de este proceso irreversible es positivo. También, ΔS_{total} será más pequeño a medida que la diferencia $T_H - T_C$ se hace más pequeña. Cuando T_H sólo es infinitesimalmente mayor que T_C, la transferencia de calor es reversible, y ΔS_{total} se aproxima a cero. Así, para el proceso de transferencia de calor irreversible, ΔS_{total} siempre es positiva, y se aproxima a cero conforme el proceso se hace reversible.

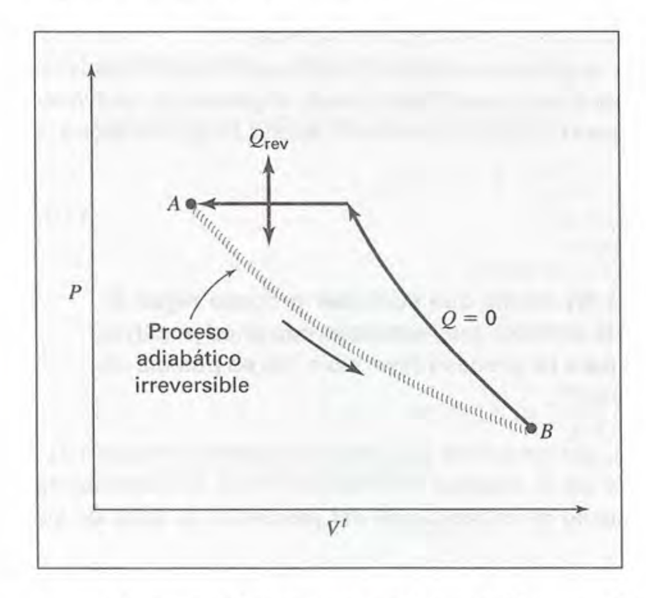


Figura 5.6: Ciclo que contiene un proceso adiabático irreversible de *A* hasta *B*.

Ahora considere un proceso *irreversible* en un sistema cerrado en donde no hay transferencia de calor. Este proceso se representa en el diagrama PV^t de la figura 5.6, el cual muestra una expansión adiabática *irre-*

versible de 1 mol de fluido desde un estado de equilibrio inicial en el punto A, a un estado de equilibrio final en el punto B. Ahora suponga que el fluido recupera su estado inicial mediante un proceso *reversible* que consiste en dos etapas: la primera, una compresión reversible, adiabática (entropía constante) del fluido a su presión inicial, y la segunda, una etapa reversible a presión constante que recupera su volumen inicial. Si el proceso inicial da como resultado un cambio en la entropía del fluido, por lo tanto debe haber transferencia de calor durante la segunda etapa reversible a presión constante P, tal que:

$$\Delta S^t = S_A^t - S_B^t = \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

El proceso irreversible original y el proceso de restauración reversible constituyen un ciclo para el cual $\Delta U = 0$, y para el cual el trabajo es, por esto:

$$-W = Q_{\text{rev}} = \int_B^A dQ_{\text{rev}}$$

Sin embargo, de acuerdo con la afirmación 1a de la segunda ley, Q_{rev} no es posible dirigirlo *hacia* el sistema, porque entonces el ciclo sería un proceso donde el calor que se absorbe se transforma completamente en trabajo. Así, $\int dQ_{\text{rev}}$ es negativo y, por lo tanto $S_A^t - S_B^t$ también será negativo; de donde, $S_B^t > S_A^t$. Ya que el proceso original irreversible es adiabático ($\Delta S_{\text{alred}} = 0$), el cambio en la entropía total del sistema y sus alrededores que resulta del proceso es $\Delta S_{\text{total}} = S_B^t - S_A^t > 0$.

Para llegar a este resultado, nuestra hipótesis es que el proceso irreversible original da como resultado un cambio en la entropía del fluido. Si el proceso original es en efecto isentrópico, por lo tanto es posible que el sistema recupere su estado inicial mediante un simple proceso adiabático reversible. Este ciclo se lleva a cabo sin transferencia de calor y, por consecuencia, sin trabajo neto. De este modo, el sistema recupera su estado original sin ningún cambio en otras partes, lo cual implica que el proceso original es reversible más que irreversible.

Así, se encuentra el mismo resultado tanto para un proceso adiabático como para la transferencia de calor directa: ΔS_{total} es siempre positivo, aproximándose a cero como límite cuando el proceso se vuelve reversible. Es posible demostrar esta misma conclusión para cualquier proceso que suceda, lo que conduce a la ecuación general:

$$\boxed{\Delta S_{\text{total}} \geq 0} \tag{5.19}$$

Este enunciado matemático de la segunda ley afirma que cualquier proceso sigue su curso en una dirección tal, que el cambio en la entropía *total* asociado con él es positivo; el valor límite de cero se alcanza únicamente para un proceso reversible. No es posible un proceso para el que la entropía total disminuya.

Ahora regresemos a una máquina térmica cíclica, que toma calor $|Q_H|$ desde un depósito térmico a T_H, y desprende calor $|Q_C|$ a otro depósito térmico a T_C. Ya que la máquina funciona por ciclos, no experimenta cambios netos en sus propiedades. Por lo tanto, el cambio de entropía total del proceso es la suma de los cambios de entropía de los depósitos térmicos:

$$\Delta S_{\text{total}} = \frac{-|Q_H|}{T_H} + \frac{|Q_C|}{T_C}$$

El trabajo producido por la máquina, se conoce por la ecuación (5.1) es $|W| = |Q_H| - |Q_C|$. La eliminación de $|Q_C|$ entre estas dos ecuaciones y la solución para $|W|$ nos da:

$$|W| = -T_C\,\Delta S_{\text{total}} + |Q_H|\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$$

Ésta es la ecuación general para el trabajo de una máquina térmica para los niveles de temperatura T_C y T_H. El trabajo de salida mínimo es cero, y resulta cuando la máquina es completamente ineficiente y el proceso se degrada en una simple transferencia de calor irreversible entre los dos depósitos térmicos. En este caso, el resultado para ΔS_{total} produce la ecuación que se obtuvo al inicio de esta sección. El trabajo máximo se logra cuando la máquina es reversible, en tal caso $\Delta S_{\text{total}} = 0$ y la ecuación se reduce al segundo término de la derecha, el trabajo de una máquina de Carnot.

Ejemplo 5.4

Una pieza de 40 kg de acero fundido (C_P = 0.5 kJ kg^{-1} K^{-1}) a una temperatura de 450 °C se templa con 150 kg de aceite (C_P = 2.5 kJ kg^{-1} K^{-1}) a 25 °C. Si no hay pérdidas de calor, ¿cuál es el cambio en la entropía *a*) del acero fundido, *b*) del aceite, y *c*) de ambos, considerados en conjunto?

Solución 5.4

La temperatura final t del aceite y el acero fundido se obtiene mediante un balance de energía. Ya que el cambio en la energía del aceite y del acero en conjunto debe ser cero,

$$(40)(0.5)(t - 450) + (150)(2.5)(t - 25) = 0$$

La solución es t = 46.52 °C.

a) Cambio en la entropía del acero fundido:

$$\Delta S^t = m\int \frac{C_P\,dT}{T} = mC_P \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$= (40)(0.5)\ln\frac{273.15 + 46.52}{273.15 + 450} = -16.33 \text{ kJ K}^{-1}$$

b) Cambio en la entropía del aceite:

$$\Delta S^t = (150)(2.5)\ln\frac{273.15 + 46.52}{273.15 + 25} = 26.13 \text{ kJ K}^{-1}$$

c) Cambio en la entropía total:

$$\Delta S_{\text{total}} = -16.33 + 26.13 = 9.80 \text{ kJ K}^{-1}$$

Observe que aun cuando el cambio total en la entropía es positivo, la entropía del acero fundido disminuye.

5.7 BALANCE DE ENTROPÍA PARA SISTEMAS ABIERTOS

Al igual que un balance de energía es posible escribir para procesos en los que el fluido entra, sale o circula a través de un volumen de control (sección 2.12), también es posible escribir un balance de entropía. Sin embargo, existe una diferencia importante: *la entropía no se conserva*. La segunda ley establece que el cambio en la entropía *total* asociado con cualquier proceso debe ser positivo, con un valor límite de cero para un proceso reversible. Este requisito se considera al escribir el balance de entropía, tanto para el sistema como para los alrededores considerados en conjunto, así como al incluir un término de *generación de entropía* de importancia para las irreversibilidades del proceso. Este término es la suma de otros tres: uno para la diferencia de entropía en las corrientes que sale y entra, uno para los cambios de entropía dentro del volumen de control, y uno más para los cambios de entropía en los alrededores. Si el proceso es reversible, estos términos deben sumar cero, así que $\Delta S_{\text{total}} = 0$. Si el proceso es irreversible, estos tres términos deben sumar una cantidad positiva, el término de generación de entropía.

El enunciado del balance, expresado en términos de rapidez, por lo tanto es:

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Relación de}\\ \text{cambio en la}\\ \text{entropía resultante}\\ \text{de las corrientes}\\ \text{que fluyen}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{c}\text{Relación de}\\ \text{cambio con el}\\ \text{tiempo de la}\\ \text{entropía en el}\\ \text{volumen de}\\ \text{control}\end{array}\right\} + \left\{\begin{array}{c}\text{Relación de}\\ \text{cambio con el}\\ \text{tiempo de la}\\ \text{entropía en los}\\ \text{alrededores}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}\text{Relación de}\\ \text{generación}\\ \text{de entropía}\\ \text{total}\end{array}\right\}$$

La *ecuación de balance de entropía* equivalente es

$$\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} + \frac{d(mS)_{\text{cv}}}{dt} + \frac{dS^t_{\text{alred}}}{dt} = \dot{S}_G \geq 0 \tag{5.20}$$

donde $\dot{S}_G$ es la relación de generación de entropía. Esta ecuación es la forma general de la *variación de la cantidad con el tiempo* del balance de entropía que es aplicable a cualquier instante. Es posible que cada término cambie con el tiempo. El primer término es simplemente la relación de cambio resultante de incremento en la entropía de las corrientes que fluyen, por ejemplo, la diferencia entre la entropía total que se transporta hacia afuera por las corrientes de la salida, y la entropía total que se transporta hacia dentro por las corrientes que entran. El segundo término es la relación de cambio con el tiempo de la entropía total del fluido contenido dentro del volumen de control. El tercer término considera la relación de cambio temporal de la entropía en los alrededores, es decir, el resultado de la transferencia de calor entre el sistema y los alrededores.

Sea $\dot{Q}_j$ la rapidez de transferencia de calor con respecto a una parte específica de la superficie de control asociada con $T_{\sigma,j}$, donde el símbolo σ, j denota una temperatura en los alrededores. En tal caso la relación de cambio de entropía en los alrededores como un resultado de esta transferencia es, $-\dot{Q}_j/T_{\sigma,j}$. El signo menos convierte a $\dot{Q}_j$, definido con respecto al sistema, para un consumo de calor con respecto a los alrededores. Por lo tanto, el tercer término en la ecuación (5.20) es la suma de todas estas cantidades:

$$\frac{dS^t_{\text{alred}}}{dt} = -\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}}$$

La ecuación (5.20) ahora se escribe como:

$$\boxed{\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} + \frac{d(mS)_{\text{cv}}}{dt} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0} \tag{5.21}$$

El término final representa la *relación de generación de entropía* $\dot{S}_G$, ya que refleja el requisito de la segunda ley de que ésta es positiva para procesos irreversibles. Hay dos fuentes de irreversibilidad: *a*) aquellas *dentro* del volumen de control, es decir, irreversibilidades *internas*, y *b*) aquellas que resultan de la transferencia de calor a través de diferencias de temperatura finitas entre el sistema y los alrededores, o sea, irreversibilidades térmicas *externas*. En el caso límite donde $\dot{S}_G = 0$, el proceso debe ser *completamente reversible*, lo cual implica que:

- El proceso es internamente reversible dentro del volumen de control.
- La transferencia de calor entre el volumen de control y sus alrededores es reversible.

El segundo párrafo significa ya sea que los depósitos están incluidos en los alrededores con temperatura igual a la de la superficie de control, o que las máquinas de Carnot se están interponiendo en los alrededores entre las temperaturas de la superficie de control y las temperaturas de los depósitos de calor.

Para un proceso de flujo en estado estacionario, la masa y la entropía del fluido en el volumen de control son constantes, y $d(mS)_{cv}/dt$ es cero. Por lo tanto la ecuación (5.21 será:

$$\boxed{\Delta(S\dot{m})_{fs} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0} \tag{5.22}$$

Si además hay una entrada y una salida con la misma para ambas corrientes, dividiendo entre se obtiene:

$$\boxed{\Delta S - \sum_j \frac{Q_j}{T_{\sigma,j}} = S_G \geq 0} \tag{5.23}$$

Cada término en la ecuación (5.23) se apoya en una cantidad unitaria de fluido que circula a través del volumen de control.

Ejemplo 5.5

En un proceso de flujo en estado estacionario, 1 mol s^{-1} de aire a 600 K y 1 atm se mezcla de manera continua con 2 mol s^{-1} de aire a 450 K y 1 atm. La corriente producida está a 400 K y 1 atm. En la figura 5.7 se muestra una representación esquemática del proceso. Determine la rapidez de transferencia de calor y la rapidez de generación de entropía del proceso. Suponga que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$, que los alrededores están a 300 K, y que los cambios en las energías cinética y potencial son despreciables.

Solución 5.5

Usando la ecuación (2.30), sustituyendo $\dot{m}$ por $\dot{n}$,

$$\begin{aligned}
\dot{Q} &= \dot{n}H - \dot{n}_A H_A - \dot{n}_B H_B = \dot{n}_A(H - H_A) + \dot{n}_B(H - H_B) \\
&= \dot{n}_A C_P(T - T_A) + \dot{n}_B C_P(T - T_B) = C_P\left[\dot{n}_A(T - T_A) + \dot{n}_B(T - T_B)\right] \\
&= (7/2)(8.314)\left[(1)(400 - 600) + (2)(400 - 450)\right] = -8\,729.7 \text{ J s}^{-1}
\end{aligned}$$

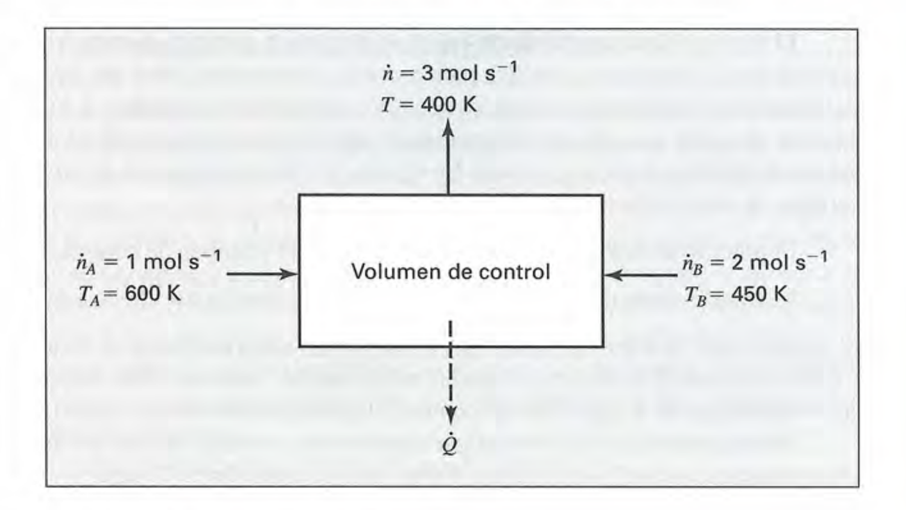


Figura 5.7: El proceso descrito en el ejemplo 5.5.

Usando la ecuación (5.22), sustituyendo de nuevo $\dot{m}$ por $\dot{n}$,

$$\dot{S}_G = \dot{n}S - \dot{n}_A S_A - \dot{n}_B S_B - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} = \dot{n}_A(S - S_A) + \dot{n}_B(S - S_B) - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}$$

$$= \dot{n}_A C_P \ln\frac{T}{T_A} + \dot{n}_B C_P \ln\frac{T}{T_B} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} = C_P\left(\dot{n}_A \ln\frac{T}{T_A} + \dot{n}_B \ln\frac{T}{T_B}\right) - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}$$

$$= (7/2)(8.314)\left[(1)\ln\frac{400}{600} + (2)\ln\frac{400}{450}\right] + \frac{8\,729.7}{300} = 10.446 \text{ J K}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

La rapidez o relación de generación de entropía es positiva, como debe ser para un proceso real.

Ejemplo 5.6

Un inventor afirma haber diseñado un proceso que toma únicamente vapor saturado a 100 °C, el cual, mediante una complicada serie de etapas, hace que se disponga de calor de manera continua, y a una temperatura de 200 °C, donde se liberan 2 000 kJ de energía en forma de calor por cada kilogramo de vapor que entra al proceso. Demuestre si es o no posible este proceso. Para proporcionar este proceso las condiciones más favorables, suponga que se dispone de una cantidad ilimitada de agua para enfriamiento a una temperatura de 0 °C.

Solución 5.6

Para que cualquier proceso sea teóricamente posible, debe cumplir con los requisitos de la primera y segunda leyes de la termodinámica. No se necesita conocer el mecanismo detallado para determinar si éste es el caso; lo único que se requiere es el resultado global. Si la afirmación del inventor satisface las leyes de la termodinámica, significa que la realización del proceso es teóri-

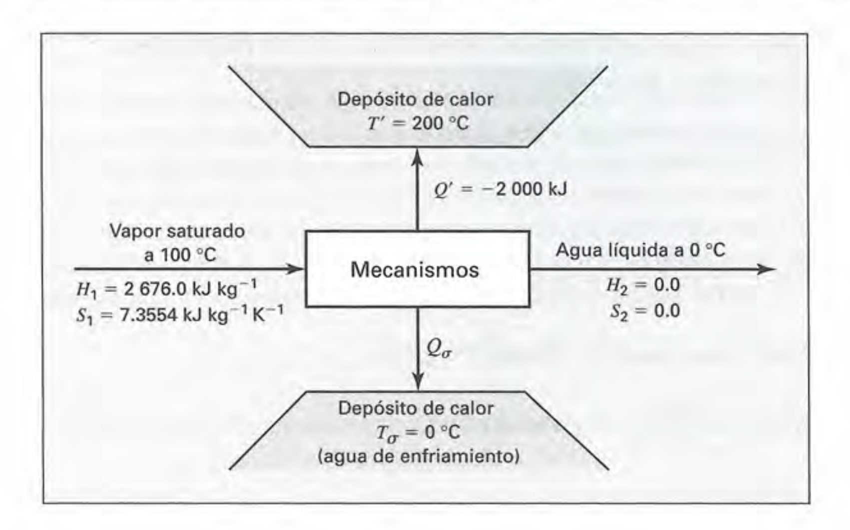


Figura 5.8: El proceso descrito en el ejemplo 5.6.

camente posible. En tal caso, la determinación del mecanismo es sólo cuestión de ingenio. De otro modo, el proceso es imposible y no existe ningún mecanismo que lo pueda realizar.

En este caso, un proceso continuo toma vapor saturado y, hace que, de manera continua, haya calor disponible a un nivel de temperatura $T' = 200$ °C. Ya que se tiene disponible agua fría a $T_\sigma = 0$ °C, el uso máximo lo hace el vapor si sale del proceso a esta temperatura. Por lo tanto, suponga que el vapor se condensa y se enfría a 0 °C, y además se descarga del proceso a esta temperatura y a presión atmosférica. *Todo* el calor liberado en esta operación no es posible que este disponible a un nivel de temperatura $T' = 200$ °C, porque violaría la afirmación 2 de la segunda ley. Debemos suponer que algo de calor Q_σ se transfiere al agua de enfriamiento a una temperatura $T_\sigma = 0$ °C. Además, el proceso debe satisfacer la primera ley; así, de acuerdo con la ecuación (2.33):

$$\Delta H = Q + W_s$$

donde ΔH es el cambio de la entalpía del vapor conforme esta circula a través de los mecanismos, y Q es la transferencia de calor *total* entre el mecanismo y los alrededores. Ya que no hay trabajo de flecha que acompañe el proceso, $W_S = 0$. Los alrededores consisten de agua de enfriamiento, que actúa como un depósito térmico a una temperatura constante de $T_\sigma = 0$ °C, y un depósito térmico a $T' = 200$ °C, al que se le transfiere una cantidad de 2 000 kJ de calor por cada kilogramo de vapor que entra al mecanismo. El diagrama de la figura 5.8 indica el resultado global del proceso.

Los valores de H y S para el vapor saturado a 100 °C y para agua líquida a 0 °C se toman de las tablas de vapor (apéndice F). La transferencia de calor total es:

$$Q = Q' + Q_\sigma = -2\,000 + Q_\sigma$$

De este modo, a partir de 1 kg de vapor que entra, la primera ley será:

$$\Delta H = 0.0 - 2\,676.0 = -2\,000 + Q_\sigma \qquad \text{y} \qquad Q_\sigma = -676.0 \text{ kJ}$$

Ahora examinamos este resultado a la luz de la segunda ley para determinar si ΔS_{total} es mayor o menor que cero para el proceso. Para 1 kg de vapor,

$$\Delta S = 0.0000 - 7.3554 = -7.3554 \text{ kJ K}^{-1}$$

Para el depósito térmico a 200 °C,

$$\Delta S^t = \frac{2\,000}{200 + 273.15} = 4.2270 \text{ kJ K}^{-1}$$

Para el depósito térmico que proporciona el agua de enfriamiento a 0 °C,

$$\Delta S^t = \frac{676.0}{0 + 273.15} = 2.4748 \text{ kJ K}^{-1}$$

En este caso, $\Delta S_{\text{total}} = -7.3554 + 4.2270 + 2.4748 = -0.6536 \text{ kJ K}^{-1}$

Este resultado significa que el proceso descrito es imposible, porque la ecuación (5.19) requiere que $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$.

Esto no significa que sean imposibles todos los procesos de esta naturaleza, sólo quiere decir que el inventor exageró en sus afirmaciones. En realidad, la máxima cantidad de calor que se puede transferir hacia el depósito de calor a 200 °C se calcula sin dificultad. El balance de energía es:

$$Q' + Q_\sigma = \Delta H \tag{A}$$

De manera similar, el balance de entropía de la ecuación (5.23) es

$$\Delta S = \frac{Q'}{T'} + \frac{Q_\sigma}{T_\sigma} + S_G$$

El máximo desprendimiento de calor al depósito caliente ocurre cuando el proceso es completamente reversible, en este caso $S_G = 0$, y

$$\frac{Q'}{T'} + \frac{Q_\sigma}{T_\sigma} = \Delta S \tag{B}$$

Al combinar las ecuaciones (A) y (B), y el resultado para Q' se obtiene:

$$Q' = \frac{T'}{T' - T_\sigma}(\Delta H - T_\sigma\, \Delta S)$$

Con $T_\sigma = 273.15$ K y $T' = 473.15$ K, ésta será:

$$Q' = \frac{473.15}{200}(-2\,676.0 + 273.15 \times 7.3554) = -1\,577.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El valor de Q' es de magnitud *más pequeña* que los –2 000 kJ kg^{-1} que se exige. También se observa que las afirmaciones del inventor involucra una rapidez de generación de entropía negativa.

5.8 CÁLCULO DEL TRABAJO IDEAL

En cualquier proceso de flujo en estado estacionario que requiere trabajo existe una cantidad mínima total, que se debe consumir para lograr el cambio de estado deseado del fluido que circula a través del volumen de control. En un proceso que produce trabajo existe una cantidad máxima total,que es posible se realice como resultado de un cambio de estado determinado del fluido que circula a través del volumen de control. En ambos casos, los valores límite se obtienen cuando el cambio de estado asociado con el proceso se logra en una manera *completamente reversible*. Para este proceso, la generación de entropía es cero, y la ecuación (5.22), escrita para la temperatura uniforme de los alrededores T_σ será:

$$\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} = 0 \qquad \text{o} \qquad \dot{Q} = T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}}$$

Sustituyendo esta expresión para $\dot{Q}$ en el balance de energía, la ecuación (2.30):

$$\Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} = T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} + \dot{W}_s(\text{rev})$$

El trabajo de flecha, $\dot{W}_s$(rev), en este caso es el trabajo de un proceso completamente reversible. Al darle el nombre de *trabajo ideal*, $\dot{W}_{\text{ideal}}$, la ecuación anterior se puede reescribir como:

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} - T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} \tag{5.24}$$

En la mayoría de las aplicaciones a los procesos químicos, los términos de las energías cinética y potencial son despreciables en comparación con los otros términos de la ecuación; en este caso, la ecuación (5.24) se reduce a:

$$\boxed{\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta(H\dot{m})_{\text{fs}} - T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}}} \tag{5.25}$$

Para el caso especial de una sola corriente que circula a través del volumen de control, los términos de la ecuación (5.25) tal vez se expresen como proporciones o con divisines entre $\dot{m}$ a partir de una cantidad unitaria de fluido que circula a través del volumen de control. De este modo,

$$\boxed{\dot{W}_{\text{ideal}} = \dot{m}(\Delta H - T_\sigma\,\Delta S) \quad (5.26)} \quad \boxed{W_{\text{ideal}} = \Delta H - T_\sigma\,\Delta S \quad (5.27)}$$

Un proceso completamente reversible es hipotético, y diseñado sólo para determinar el trabajo ideal asociado con un cambio de estado determinado.

La única conexión entre el proceso reversible hipotético y el proceso real es que ambos se encuentran asociados con el mismo cambio de estado.

Nuestro objetivo es comparar el trabajo real de un proceso con el trabajo de los procesos reversibles hipotéticos. No siempre se requiere la descripción de un proceso hipotético que es ideado para el cálculo del trabajo ideal. Sólo se necesita comprender que siempre es posible pensar en estos procesos. A pesar de ello, en el ejemplo 5.7 se ilustra un proceso reversible hipotético.

Las ecuaciones (5.24) a la (5.27) proporcionan el trabajo de un proceso reversible asociado con los cambios en una propiedad en las corrientes que circulan. Cuando ocurren los mismos cambios en la propiedad en

un proceso real, el trabajo real $\dot{W}_s$ (o W_s) como lo da un balance de energía, es posible comparar con el trabajo ideal. Cuando $\dot{W}_{\text{ideal}}$ (o W_{ideal}) es positivo, éste es el *trabajo mínimo requerido* para proporcionar un cambio determinado en las propiedades de las corrientes que circulan, y además es más pequeño que $\dot{W}_s$. En este caso, una eficiencia termodinámica η_t se define como la relación del trabajo ideal al trabajo real:

$$\eta_t(\text{trabajo requerido}) = \frac{\dot{W}_{\text{ideal}}}{\dot{W}_s} \tag{5.28}$$

Cuando $\dot{W}_{\text{ideal}}$ (o W_{ideal}) es negativo, $|\dot{W}_{\text{ideal}}|$ es el *máximo trabajo que se obtiene* a partir de un cambio determinado de las propiedades de las corrientes que circulan, y es más grande que $|\dot{W}_s|$. En este caso, la eficiencia termodinámica se define como la relación del trabajo real al trabajo ideal:

$$\eta_t(\text{trabajo producido}) = \frac{\dot{W}_s}{\dot{W}_{\text{ideal}}} \tag{5.29}$$

Ejemplo 5.7

¿Cuál es el máximo trabajo que se puede obtener en un proceso de flujo en estado estacionario a partir de 1 mol de nitrógeno (supuesto como un gas ideal) a 800 K y 50 bar? Considere la temperatura y la presión de los alrededores como 300 K y 1.0133 bar.

Solución 5.7

El máximo trabajo disponible se obtiene de cualquier proceso completamente reversible que reduce al nitrógeno a la temperatura y presión de los alrededores, es decir, a 300 K y 1.0133 bar. (Cualquier aumento en el trabajo hecho por el nitrógeno debido a una temperatura final o presión menor que la de los alrededores sería al menos igual al trabajo requerido para producir la condición final.) Lo que se requiere en este caso es el cálculo de W_{ideal} mediante la ecuación (5.27), en la que ΔS y ΔH son los cambios en la entropía y en la entalpía molares del nitrógeno, conforme su estado cambia desde 800 K y 50 bar hasta 300 K y 1.0133 bar. Para un gas ideal, la entalpía es independiente de la presión, y su cambio se conoce por:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig}\, dT$$

El valor de esta integral se encuentra mediante la ecuación (4.7), y se representa por:

$$8.314 \times \text{ICPH}(800{,}300;3.280{,}0.593\text{E-}3{,}0.0{,}0.040\text{E+}5) = -15\,060 \text{ J mol}^{-1}$$

Los parámetros en la ecuación de la capacidad térmica para el nitrógeno se obtienen de la tabla C.1.

De manera similar, el cambio en la entropía se haya a través de la ecuación (5.14), que se presenta aquí:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

El valor de la integral, determinado por la ecuación (5.15) se representa por:

$$8.314 \times \text{ICPS(800,300;3.280,0.593E-3,0.0,0.040E+5)}$$

$$= -29.373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

De donde, $$\Delta S = -29.373 - 8.314 \ln \frac{1.0133}{50} = 3.042 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Con estos valores de ΔH y ΔS, la ecuación (5.27) será:

$$W_{\text{ideal}} = -15\,060 - (300)(3.042) = -15\,973 \text{ J mol}^{-1}$$

El significado de este sencillo cálculo será evidente a partir del examen de las etapas de un proceso reversible específico, diseñado para proporcionar el cambio de estado determinado. Suponga que el nitrógeno está cambiando de manera continua de su estado final a 1.0133 bar y $T_2 = T_\sigma = 300$ K mediante el proceso de dos etapas siguiente:

- **Etapa 1:** Una expansión adiabática reversible (como en una turbina) desde su estado inicial P_1, T_1, H_1 a 1.0133 bar. Permita que T' represente la temperatura de descarga.
- **Etapa 2:** El enfriamiento (o calentamiento, si T' es menor que T_2) a la temperatura final T_2 a una presión constante de 1.0133 bar.

Para la etapa 1, un proceso de flujo en estado estacionario, el balance de energía es $Q + W_S = \Delta H$. Ya que el proceso es adiabático, esto se reduce a:

$$W_s = \Delta H = (H' - H_1)$$

donde H' es la entalpía en el estado intermedio de T' y 1.0133 bar.

Para la máxima producción de trabajo, la etapa 2 también debe ser reversible, con transferencia de calor reversible hacia los alrededores a T_σ. Estos requerimientos se satisfacen mediante el uso de las máquinas de Carnot que reciben calor desde el nitrógeno, producen trabajo W_{Carnot}, y desprenden calor a los alrededores a T_σ. Porque la temperatura de la fuente de calor, el nitrógeno, disminuye a partir de T' a T_2, la ecuación (5.8) para el trabajo de una máquina de Carnot se escribe en forma diferencial:

$$dW_{\text{Carnot}} = \left(1 - \frac{T_\sigma}{T}\right) dQ$$

Aquí dQ se refiere al nitrógeno, el cual se considera como el sistema. Integrando se obtiene:

$$W_{\text{Carnot}} = Q - T_\sigma \int_{T'}^{T_2} \frac{dQ}{T}$$

El primer término a la derecha es el calor transferido con respecto al nitrógeno, conocido por $Q = H_2 - H'$. La integral es el cambio en la entropía del nitrógeno a medida que éste se enfría mediante las máquinas de Carnot. Ya que la etapa 1 ocurre a entropía constante, la integral también representa ΔS para ambas etapas. Por tanto,

$$W_{\text{Carnot}} = (H_2 - H') - T_\sigma \Delta S$$

La suma de W_s y W_{Carnot} proporciona el trabajo ideal: así,

$$W_{\text{ideal}} = (H' - H_1) + (H_2 - H') - T_\sigma \,\Delta S = (H_2 - H_1) - T_\sigma \,\Delta S$$

o

$$W_{\text{ideal}} = \Delta H - T_\sigma \,\Delta S$$

que es la misma que la ecuación (5.27).

Esta deducción explica la diferencia entre W_s, el trabajo de flecha ideal (reversible adiabático) de la turbina y W_{ideal}. El trabajo ideal no sólo incluye el trabajo de flecha ideal, sino también todo el trabajo que se puede obtener por la operación de las máquinas térmicas para la transferencia de calor reversible a los alrededores a T_σ.

Ejemplo 5.8

Trabaje nuevamente con el ejemplo 5.6, haciendo uso de la ecuación para el trabajo ideal.

Solución 5.8

En este caso, el procedimiento consiste en calcular el trabajo máximo posible W_{ideal} que se puede obtener a partir de 1 kg de vapor en un proceso de flujo conforme se somete a un cambio de estado de vapor saturado a 100 °C hacia agua líquida a 0 °C. Ahora el problema se reduce a preguntarse si esta cantidad de trabajo es suficiente para hacer funcionar un refrigerador de Carnot que desprenderá 2 000 kJ como calor a 200 °C, y obtener calor a partir de un suministro ilimitado de agua de enfriamiento a 0 °C.

Para el vapor,

$$\Delta H = 0 - 2\,676.0 = -2\,676.0 \qquad \Delta S = 0 - 7.3554 = -7.3554$$

Con los términos de energías cinética y potencial despreciables, la ecuación (5.27) produce:

$$W_{\text{ideal}} = \Delta H - T_\sigma \,\Delta S = -2\,676.0 - (273.15)(-7.3554) = -666.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Si esta cantidad de trabajo, numéricamente el máximo obtenible a partir del vapor se usa para accionar al refrigerador de Carnot que funciona entre las temperaturas de 0 y 200 °C, el calor desprendido se encuentra a partir de la ecuación (5.8), resuelta para $|Q|$:

$$|Q| = |W| \frac{T}{T_\sigma - T} = (666.9)\left(\frac{200 + 273.15}{200 - 0}\right) = 1\,577.7 \text{ kJ}$$

Éste es el máximo calor posible que es liberado a 200 °C; es menor que el valor reclamado de 2000 kJ. Como en el ejemplo 5.6, concluimos que el proceso descrito no es posible.

5.9 TRABAJO PERDIDO

El trabajo que se desperdicia como resultado de las irreversibilidades en un proceso se llama *trabajo perdido*, W_{perdido}, y se define como la diferencia entre el trabajo real de un proceso y el trabajo ideal para el proceso. Así, por definición,

$$W_{\text{perdido}} \equiv W_s - W_{\text{ideal}} \tag{5.30}$$

En términos de rapidez,

$$\dot{W}_{\text{perdido}} \equiv \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{ideal}} \tag{5.31}$$

La cantidad de trabajo real viene de la ecuación (2.30), y la cantidad de trabajo ideal se conoce por la ecuación (5.24):

$$\dot{W}_s = \Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} - \dot{Q}$$

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = \Delta\left[\left(H + \tfrac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{\text{fs}} - T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}}$$

Sustituyendo estas expresiones para $\dot{W}_s$ y $\dot{W}_{\text{ideal}}$ en la ecuación (5.31), se obtiene:

$$\boxed{\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} - \dot{Q}} \tag{5.32}$$

Para el caso de una sola temperatura de los alrededores T_σ, la ecuación (5.22) será:

$$\dot{S}_G = \Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma} \tag{5.33}$$

Multiplicando por T_σ se obtiene:

$$T_\sigma\dot{S}_G = T_\sigma\,\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} - \dot{Q}$$

Los lados derechos de esta ecuación y de la (5.32) son idénticos; por lo tanto,

$$\boxed{\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma\dot{S}_G} \tag{5.34}$$

Como consecuencia de la segunda ley, $\dot{S}_G \geq 0$, de aquí se infiere que $\dot{W}_{\text{perdido}} \geq 0$. Cuando un proceso es completamente reversible, se aplica la igualdad, y $\dot{W}_{\text{perdido}} = 0$. Para procesos irreversibles se aplica la desigualdad y $\dot{W}_{\text{perdido}}$, es decir, la energía que resulta inaccesible para el trabajo, es positiva.

Es evidente el significado de este resultado en ingeniería: A mayor irreversibilidad del proceso, mayor rapidez de producción de entropía y mayor cantidad de energía resulta inaccesible para el trabajo. Así, cada irreversibilidad lleva consigo un costo.

Para el caso especial de una sola corriente que circula a través del volumen de control, $\dot{m}$ se factoriza, y se convierte en un multiplicador para la diferencia de entropía en las ecuaciones (5.32) y (5.33). En tal caso, la división entre $\dot{m}$ convierte a todos los términos a la base de una cantidad unitaria de fluido que circula a través del volumen de control. De esta manera,

$\dot{W}_{\text{perdido}} = \dot{m}T_\sigma\,\Delta S - \dot{Q}$ (5.35)	$W_{\text{perdido}} = T_\sigma\,\Delta S - Q$ (5.36)
$\dot{S}_G = \dot{m}\,\Delta S - \dfrac{\dot{Q}}{T_\sigma}$ (5.37)	$S_G = \Delta S - \dfrac{Q}{T_\sigma}$ (5.38)

Al combinar las ecuaciones (5.36) y (5.38) para una cantidad unitaria de fluido, obtenemos:

$$W_{\text{perdido}} = T_\sigma S_G \tag{5.39}$$

Nuevamente, ya que $S_G \geq 0$, se infiere que $W_{\text{perdido}} \geq 0$.

Ejemplo 5.9

Los dos tipos básicos de un intercambiador de calor de flujo uniforme están caracterizados por sus patrones de flujo: en *paralelo y en contracorriente*. Los dos tipos están indicados en la figura 5.9. En el flujo en paralelo, el calor se transfiere desde una corriente caliente que circula de izquierda a derecha, a una corriente fría que circula en la misma dirección, como se indica mediante las flechas. En el flujo a contracorriente, la corriente fría que de nuevo circula de izquierda a derecha recibe calor de la corriente caliente que circula en dirección opuesta.

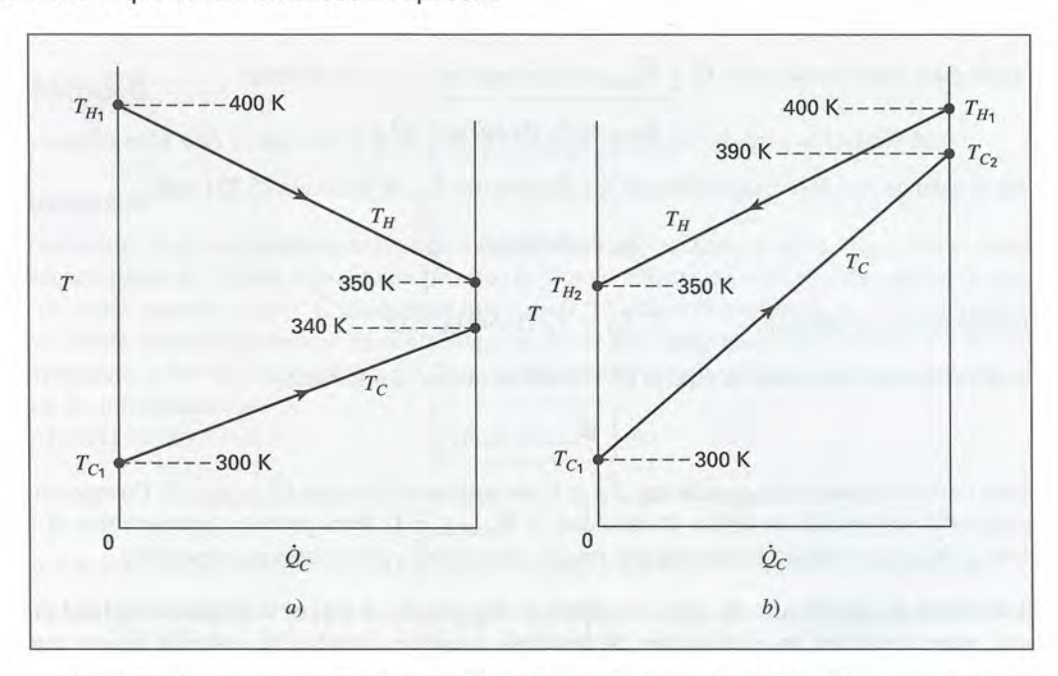


Figura 5.9: Intercambiadores de calor. *a*) Caso I, flujos paralelos. *b*) Caso II, en contracorriente.

Las líneas relacionan las temperaturas de las corrientes caliente y fría, T_H y T_C, respectivamente, para $\dot{Q}_C$, la rapidez acumulada de adición de calor a la corriente fría, conforme ésta avanza a través del intercambiador desde el extremo izquierdo a una localización arbitraria corriente abajo. Considere los dos casos, para cada uno de los cuales se aplican las siguientes especificaciones:

$$T_{H_1} = 400 \text{ K} \qquad T_{H_2} = 350 \text{ K} \qquad T_{C_1} = 300 \text{ K} \qquad \dot{n}_H = 1 \text{ mol s}^{-1}$$

La diferencia mínima de temperatura entre las corrientes que circulan es 10 K. Suponga que ambas corrientes son gases ideales con $C_P = (7/2)R$. Encuentre el trabajo perdido en ambos casos. Considere $T_\sigma = 300$ K.

Solución 5.9

En ambos casos se aplican las ecuaciones siguientes. Suponga despreciables los cambios de las energías cinética y potencial. También $\dot{W}_S = 0$ y, por lo tanto, por la ecuación (2.30):

$$\dot{n}_H(\Delta H)_H + \dot{n}_C(\Delta H)_C = 0$$

o mediante la ecuación (3.28),

$$\dot{n}_H C_P(T_{H_2} - T_{H_1}) + \dot{n}_C C_P(T_{C_2} - T_{C_1}) = 0 \qquad (A)$$

La rapidez del cambio de entropía total para las corrientes que circulan es:

$$\Delta(S\dot{n})_{\text{fs}} = \dot{n}_H(\Delta S)_H + \dot{n}_C(\Delta S)_C$$

Por la ecuación (5.14), con la suposición de cambio de la presión insignificante en las corrientes que circulan, éste será:

$$\Delta(S\dot{n})_{\text{fs}} = \dot{n}_H C_P \left(\ln \frac{T_{H_2}}{T_{H_1}} + \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_H} \ln \frac{T_{C_2}}{T_{C_1}} \right) \qquad (B)$$

Al final, mediante la ecuación (5.32), con transferencia de calor despreciable hacia los alrededores,

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \, \Delta(S\dot{n})_{\text{fs}} \qquad (C)$$

- **Caso I:** Flujo paralelo. Por las ecuaciones (*A*), (*B*) y (*C*):

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_H} = \frac{400 - 350}{340 - 300} = 1.25$$

$$\Delta(S\dot{n})_{\text{fs}} = (1)(7/2)(8.314) \left(\ln \frac{350}{400} + 1.25 \ln \frac{340}{300} \right) = 0.667 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (300)(0.667) = 200.1 \text{ J s}^{-1}$$

- **Caso II:** Flujo en contracorriente. Por las ecuaciones (*A*), (*B*) y (*C*):

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_H} = \frac{400 - 350}{390 - 300} = 0.5556$$

$$\Delta(S\dot{n})_{\text{fs}} = (1)(7/2)(8.314) \left(\ln \frac{350}{400} + 0.5556 \ln \frac{390}{300} \right) = 0.356 \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (300)(0.356) = 106.7 \text{ J s}^{-1}$$

Aunque la rapidez de transferencia de calor total es la misma para ambos intercambiadores, el aumento de la temperatura en la corriente fría de flujo en contracorriente es más del doble que para el flujo en paralelo. Por otra parte, la rapidez de flujo del gas calentado del primero es menor que la mitad del último. Desde el punto de vista termodinámico, el caso en contracorriente es mucho más eficiente. Como $\Delta(S\dot{n})_{\text{fs}} = \dot{S}_G$, tanto la rapidez de generación de la entropía como el trabajo perdido para el caso del flujo en paralelo, son casi el doble de los valores para el caso en contracorriente.

5.10 LA TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Las mediciones de las capacidades térmicas a temperaturas muy bajas proporcionan información para los cálculos mediante la ecuación (5.13) de los cambios de entropía hasta 0 K. Cuando se realizan estos cálculos para diferentes formas cristalinas de las mismas especies químicas, la entropía a 0 K parece ser la misma para todas las formas. Cuando la forma no es cristalina, por ejemplo, es amorfa o vítrea, los cálculos muestran que la entropía de la forma más aleatoria es mayor que la de la forma cristalina. Estos cálculos, resumidos en diferentes libros,[3] conducen al postulado de que *la entropía absoluta es cero para todas las sustancias cristalinas perfectas a la temperatura del cero absoluto*. Aunque las ideas esenciales fueron planteadas por Nernst y Planck al inicio del siglo XX, estudios más recientes a muy bajas temperaturas aumentaron la confianza en este postulado, que ahora se acepta como la tercera ley.

Si la entropía es cero a $T = 0$ K, en tal caso la ecuación (5.13) en sí misma conduce al cálculo de entropías absolutas. Con $T = 0$ como el límite inferior de integración, la entropía absoluta de un gas a temperatura T, basada en información calorimétrica, es:

$$S = \int_0^{T_f} \frac{(C_P)_s}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{(C_P)_l}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^{T} \frac{(C_P)_g}{T} dT \tag{5.40}$$

Esta ecuación[4] se apoya en la suposición de que no hay transiciones de estado sólido y, por lo tanto, tampoco aparecen calores de transición. Los únicos efectos térmicos a temperatura constante son los de fusión a T_f y vaporización a T_v. Cuando ocurre una transición de fase sólida se agrega un término $\Delta H_t/T_t$.

5.11 ENTROPÍA DESDE EL PUNTO DE VISTA MICROSCÓPICO

Como las moléculas de un gas ideal no interactúan, su energía interna reside en cada una de las moléculas. Esto no es verdad para la entropía. La interpretación microscópica de la entropía se basa en un concepto por completo diferente, como lo sugiere el ejemplo siguiente.

Suponga que se tiene un recipiente aislado, y dividido en dos volúmenes iguales, que contiene un número de Avogadro N_A de moléculas de gas ideal en una sección, y ninguna molécula en la otra. Cuando se elimina el separador, las moléculas se distribuyen de manera muy rápida y uniforme en todo el volumen. El proceso es una expansión adiabática que no realiza trabajo. Por lo tanto,

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0$$

y la temperatura no cambia. Sin embargo, la presión del gas disminuye a la mitad y el cambio de entropía que se obtiene usando la ecuación (5.14) es:

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln 2$$

[3] K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3a. edición, capítulo 6, McGraw-Hill, Nueva York, 1995.

[4] La evaluación del primer término a la derecha no es problema alguno para sustancias cristalinas, debido a que C_P / T se mantiene finita a medida que $T \rightarrow 0$.

Porque éste es el cambio de entropía total, el proceso es evidentemente irreversible.

En el instante en que se retira el separador las moléculas ocupan sólo la mitad del espacio disponible para ellas. En tal estado inicial momentáneo las moléculas no están distribuidas en forma aleatoria en el volumen total al que tienen acceso, sino que están agrupadas sólo en la mitad del volumen total. En este sentido están más ordenadas que en el estado final de distribución uniforme a través de todo el volumen. Así, el estado final se considera como un estado más aleatorio, o más desordenado que el estado inicial. La generalización a partir de este ejemplo conduce al concepto de un desorden que aumenta (o una estructura que disminuye) a nivel molecular, lo que corresponde a una entropía que aumenta.

Los medios para expresar el desorden en una manera cuantitativa fueron desarrollados por L. Boltzmann y J. W. Gibbs a través de una cantidad Ω, definida como el *número de maneras diferentes* en que las partículas microscópicas pueden distribuirse entre los "estados" accesibles a ellas. Se conoce por la fórmula general:

$$\Omega = \frac{N!}{(N_1!)(N_2!)(N_3!)\cdots} \tag{5.41}$$

donde N es el número total de partículas, y N_1, N_2, N_3, etc., representan los números de partículas en los "estados", 1, 2, 3, etc. El término "estado" denota la condición de las partículas microscópicas, y las comillas distinguen esta idea de estado del significado termodinámico usual como se aplica a un sistema macroscópico.

Con respecto a nuestro ejemplo, hay al menos dos "estados" que representan la posición en una mitad o en la otra del recipiente. El número total de partículas es N_A moléculas e inicialmente todas están en un "estado" sencillo. Así

$$\Omega_1 = \frac{N_A!}{(N_A!)(0!)} = 1$$

Este resultado confirma que inicialmente las moléculas es posible estar estar distribuidas entre los dos "estados" accesibles de una sola manera. Todas ellas se encuentran en un "estado" determinado, precisamente en una de las mitades del recipiente. Para una condición final supuesta, de distribución uniforme de las moléculas entre las dos mitades del recipiente, $n_1 = n_2 = N_A/2$, y

$$\Omega_2 = \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2}$$

Esta expresión proporciona un número muy grande para Ω_2, e indica que las moléculas se distribuyen de manera uniforme y en muchas formas diferentes entre los dos "estados". Muchos otros valores de Ω_2 son posibles, cada uno de los cuales está asociado con una distribución *no uniforme* particular de las moléculas entre las dos mitades del recipiente. La relación de una Ω_2 particular a la suma de todos los valores posibles representa la probabilidad de ésta.

La conexión establecida por Boltzmann entre la entropía S y Ω se conoce por la ecuación:

$$S = k \ln \Omega \tag{5.42}$$

La constante k de Boltzmann es igual a R/N_A. La diferencia de entropía entre los estados 1 y 2 es:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

Al sustituir los valores para Ω_1 y Ω_2 de nuestro ejemplo, en esta expresión se obtiene:

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{N_A!}{[(N_A/2)!]^2} = k[\ln N_A! - 2\ln(N_A/2)!]$$

Puesto que N_A es muy grande, aprovechamos la fórmula de Stirling para el logaritmo del factorial de un número grande:

$$\ln X! = X \ln X - X$$

De donde,

$$S_2 - S_1 = k\left[N_A \ln N_A - N_A - 2\left(\frac{N_A}{2}\ln\frac{N_A}{2} - \frac{N_A}{2}\right)\right]$$

$$= kN_A \ln \frac{N_A}{N_A/2} = kN_A \ln 2 = R\ln 2$$

Este valor para el cambio de entropía del proceso de expansión es el mismo que el que se obtiene mediante la ecuación (5.14), que es la fórmula de termodinámica clásica para gases ideales.

Las ecuaciones (5.41) y (5.42) son el fundamento para relacionar las propiedades termodinámicas con la mecánica estadística (sección 16.4).

PROBLEMAS

5.1. Demuestre que es imposible que dos líneas que representan procesos adiabáticos, reversibles en un diagrama *PV* se intersecten. (*Sugerencia*: Suponga que se cruzan y complete el ciclo con una línea que represente un proceso isotérmico reversible. Demuestre que el desempeño de este ciclo viola la segunda ley.)

5.2. Una máquina de Carnot recibe 250 kJ s^{-1} de calor, desde un depósito que es una fuente de calor a 525 °C, y desprende calor a otro depósito que absorbe calor a 50 °C. ¿Cuál es la potencia desarrollada y el calor desprendido?

5.3. Las siguientes máquinas térmicas producen una potencia de 95 000 kW. Determine en cada caso la rapidez con la que se absorbe calor de un depósito caliente y desprende calor a un depósito frío.

a) Una máquina de Carnot que funciona entre los depósitos térmicos a 750 K y 300 K.

b) Una máquina práctica que funciona entre los mismos depósitos de calor, pero con una eficiencia térmica $\eta = 0.35$.

5.4. Una planta de energía particular que funciona con un depósito fuente de calor a 350 °C y un depósito que absorbe calor a 30 °C. Tiene una eficiencia térmica igual a 55% de la eficiencia de la máquina de Carnot para las mismas temperaturas.

a) ¿Cuál es la eficiencia térmica de la planta?

b) ¿A qué temperatura debe elevarse el depósito fuente de calor para aumentar la eficiencia térmica de la planta a 35%? De nuevo, η es 55% del valor de la máquina de Carnot.

5.5. Un huevo que inicialmente está en reposo se deja caer sobre una superficie de concreto, por lo que se rompe. Demuestre que el proceso es irreversible. Al modelar este proceso trate al huevo como un sistema, y suponga que pasa el tiempo suficiente para que el huevo regrese a su temperatura inicial.

5.6. ¿Cuál es la manera más efectiva para aumentar la eficiencia térmica de una máquina de Carnot: para aumentar T_H con T_C constante, o para disminuir T_C con T_H constante? Para una máquina real, ¿cuál sería la manera más *práctica*?

5.7. Grandes cantidades de gas natural licuado (GNL) se envían por barco. En el puerto de destino se han tomado las medidas necesarias para depositarlo en forma gaseosa en unas tuberías. El GNL llega al barco a una presión atmosférica y 113.7 K, y representa un posible disipador térmico que puede usarse como un depósito frío de una máquina térmica. Para descargar el GNL como vapor con una rapidez de 9 000 m^3 s^{-1}, a 25 °C y 1.0133 bar, suponga que se tiene disponible una fuente de calor a 30 °C. ¿Cuál es la máxima potencia posible que puede obtenerse, y cuál es la rapidez de transferencia de calor desde la fuente de calor? Suponga que el GNL a 25 °C y 1.0133 bar es un gas ideal con masa molar igual a 17. También suponga que el GNL sólo se vaporiza, absorbiendo únicamente calor latente de 512 kJ kg^{-1} a 113.7 K.

5.8. Con respecto a 1 kg de agua líquida:

a) Inicialmente a 0 °C, se calienta a 100 °C por contacto con un depósito de calor a 100 °C. ¿Cuál es el cambio de entropía del agua? ¿Y el del depósito? ¿A qué es igual ΔS_{total}?
b) Inicialmente a 0 °C, se calienta primero a 50 °C por contacto con un depósito de calor a 50 °C, y a continuación a 100 °C por contacto con un depósito a 100 °C. ¿Cuál es el valor de ΔS_{total}?
c) Explique cómo calentar el agua de 0 a 100 °C de modo que $\Delta S_{total} = 0$.

5.9. Un recipiente rígido con un volumen de 0.06 m^3 contiene un gas ideal, $C_V = (5/2)R$, a 500 K y 1 bar.

a) Si se transfieren al gas 15 000 J de calor, determine su cambio de entropía.
b) Si al recipiente se le adapta un agitador que gira por una flecha, así que se realiza un trabajo de 15 000 J sobre el gas, ¿cuál es el cambio de entropía del gas si el proceso es adiabático? ¿A qué es igual ΔS_{total}? ¿Cuáles son las características irreversibles del proceso?

5.10. Se calienta un gas ideal, $C_P = (7/2)R$, en un intercambiador de calor de flujo uniforme de 70 °C a 190 °C con otra corriente del mismo gas ideal que entra a 320 °C. La rapidez de flujo de las dos corrientes son las mismas, y las pérdidas de calor en el intercambiador son despreciables.

a) Calcule los cambios de entropía molar de las dos corrientes de gas, tanto para el flujo en paralelo como para el flujo en contracorriente en el intercambiador.
b) ¿Cuál es el valor de ΔS_{total} en cada caso?
c) Repita los incisos *a*) y *b*) para el flujo en contracorriente, si la corriente de calentamiento entra a 200 °C.

5.11. Para un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, demuestre que:

a) Para un cambio de temperatura de T_1 a T_2, ΔS del gas es mayor cuando el cambio ocurre a presión constante que cuando sucede a volumen constante.
b) Para un cambio de presión de P_1 a P_2, el signo de ΔS para un cambio isotérmico es opuesto al de un cambio a volumen constante.

5.12. Para un gas ideal demuestre que:

$$\frac{\Delta S}{R} = \int_{T_0}^{T} \frac{C_V^{ig}}{R} \frac{dT}{T} + \ln \frac{V}{V_0}$$

5.13. Una máquina de Carnot funciona entre dos depósitos de calor *finitos* de capacidades caloríficas totales C_H^t y C_C^t.

a) Desarrolle una expresión que relacione T_C con T_H en cualquier tiempo.
b) Determine una expresión para el trabajo obtenido como una función de C_H^t, C_C^t, T_H, y las temperaturas iniciales T_{H_0} y T_{C_0}.
c) ¿Cuál es el trabajo *máximo* obtenible? Esto corresponde a un tiempo infinito, cuando los depósitos alcanzan la misma temperatura.

En el planteamiento de este problema use la forma diferencial de la ecuación de Carnot,

$$\frac{dQ_H}{dQ_C} = -\frac{T_H}{T_C}$$

y el balance de energía diferencial para la máquina,

$$dW - dQ_C + dQ_H = 0$$

En este caso, Q_C y Q_H se refieren a los *depósitos*.

5.14. Una máquina de Carnot funciona entre un depósito de calor infinito y un depósito frío *finito* de capacidad calorífica total C_C^t.

a) Determine una expresión para el trabajo obtenido como una función de C_C^t, T_H (= constante), T_C, y la temperatura inicial del depósito frío T_{C_0}.
b) ¿Cuál es el trabajo *máximo* asequible? Esto corresponde a un tiempo infinito, cuando T_C llega a ser igual a T_H.

El planteamiento es el mismo que el del problema 5.13.

5.15. Es posible suponer que una máquina térmica que funciona en el espacio exterior es equivalente a una máquina de Carnot que funciona entre dos depósitos a temperaturas T_H y T_C. La única manera en que la máquina puede desprender calor es por radiación, y la rapidez a la que esto ocurre es (aproximadamente):

$$|\dot{Q}_C| = kAT_C^4$$

donde k es una constante y A es el área del radiador. Demuestre que, para una potencia de salida fija $|\dot{W}|$ y para una temperatura fija T_H, el área del radiador A es mínima cuando la proporción de temperatura T_C/T_H es 0.75.

5.16. Suponga que una corriente de fluido en estado estacionario sirve como una fuente de calor para un conjunto infinito de máquinas de Carnot, cada una de las cuales absorbe una cantidad diferencial de calor desde el fluido, causando que la temperatura disminuya en una cantidad diferencial; además, cada una disipa una cantidad diferencial de calor a los depósitos a temperatura T_σ. Como resultado de la operación de las máquinas de Carnot, la temperatura del fluido disminuye de T_1 a T_2. La ecuación (5.8) se aplica en este caso en forma diferencial, donde η se define como:

$$\eta \equiv dw/dQ$$

donde Q es la transferencia de calor con respecto al fluido que circula. Demuestre que el trabajo total de las máquinas de Carnot se conoce por:

$$W = Q - T_\sigma \Delta S$$

donde ΔS y Q se refieren al fluido. En un caso particular el fluido es un gas ideal, $C_P = (7/2)R$, para el cual $T_1 = 600$ K y $T_2 = 400$ K. Si $T_\sigma = 300$ K, ¿cuál es el valor de W en J mol^{-1}? ¿Cuánto calor se desprende al depósito de calor a T_σ? ¿Cuál es el cambio de entropía del depósito de calor? ¿Cuál es el valor de ΔS_{total}?

5.17. Una máquina de Carnot funciona entre los niveles de temperatura de 600 K y 300 K. Acciona a un refrigerador de Carnot que proporciona enfriamiento a 250 K y desprende calor a 300 K. Determine un valor numérico para la relación de calor extraído por el refrigerador ("capacidad de enfriamiento") al calor entregado a la máquina ("capacidad de calentamiento").

5.18. Un gas ideal con capacidades caloríficas constantes se somete a un cambio de estado desde las condiciones T_1, P_1 a las condiciones T_2, P_2. Determine ΔH (J mol^{-1}) y ΔS (J mol^{-1} K^{-1}) para cada uno de los siguientes casos.

a) $T_1 = 300$ K, $P_1 = 1.2$ bar, $T_2 = 450$ K, $P_2 = 6$ bar, $C_P/R = 7/2$.
b) $T_1 = 300$ K, $P_1 = 1.2$ bar, $T_2 = 500$ K, $P_2 = 6$ bar, $C_P/R = 7/2$.
c) $T_1 = 450$ K, $P_1 = 10$ bar, $T_2 = 300$ K, $P_2 = 2$ bar, $C_P/R = 5/2$.
d) $T_1 = 400$ K, $P_1 = 6$ bar, $T_2 = 300$ K, $P_2 = 1.2$ bar, $C_P/R = 9/2$.
e) $T_1 = 500$ K, $P_1 = 6$ bar, $T_2 = 300$ K, $P_2 = 1.2$ bar, $C_P/R = 4$.

5.19. Un gas ideal, $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, se somete a un ciclo compuesto por las etapas mecánicamente reversibles siguientes:

- Una compresión adiabática de P_1, V_1, T_1 a P_2, V_2, T_2.
- Una expansión isobárica de P_2, V_2, T_2 a $P_3 = P_2$, V_3, T_3.
- Una expansión adiabática de P_3, V_3, T_3 a P_4, V_4, T_4.
- Un proceso a volumen constante de P_4, V_4, T_4 a P_1, $V_1 = V_4$, T_1.

Dibuje este ciclo en un diagrama PV y determine su eficiencia térmica si $T_1 = 200$ °C, $T_2 = 1\,000$ °C y $T_3 = 1\,700$ °C.

5.20. El depósito de calor infinito es una abstracción, que con frecuencia se aproxima las aplicaciones de ingeniería mediante grandes cuerpos de aire o agua. Aplique la forma de sistema cerrado del balance de energía [ecuación (2.3)] para tal depósito, tratando a éste como un sistema de volumen constante. ¿Cómo es que la transferencia de calor hacia o desde el depósito no puede ser cero, aunque la temperatura del depósito permanece constante?

5.21. Un mol de un gas ideal, $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, se comprime adiabáticamente en un dispositivo pistón/cilindro desde 2 bar y 25 °C hasta 7 bar. El proceso es irreversible y requiere 35% más trabajo que una compresión reversible adiabática desde el mismo estado inicial a la misma presión final. ¿Cuál es el cambio de entropía del gas?

5.22. Una masa m de agua líquida a temperatura T_1 se mezcla de manera adiabática e isobárica con una masa igual de agua líquida a temperatura T_2. Suponiendo C_P constante, demuestre que

$$\Delta S^t = \Delta S_{\text{total}} = S_G = 2mC_P \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{(T_1 T_2)^{1/2}}$$

y demuestre que éste es positivo. ¿Cuál sería el resultado si las masas del agua fueran *diferentes*, digamos m_1 y m_2?

5.23. Los procesos adiabáticos reversibles son *isentrópicos*. ¿Son los procesos isentrópicos necesariamente reversibles y adiabáticos? Si es así, explique por qué; si no, dé un ejemplo que ilustre el punto.

5.24. Demuestre que las capacidades caloríficas medias $\langle C_P \rangle_H$ y $\langle C_P \rangle_S$ son inherentemente *positivas*, si $T > T_0$ o $T < T_0$. Explique por qué están bien definidas para $T = T_0$.

5.25. Un ciclo reversible ejecutado por 1 mol de un gas ideal para el cual $C_P = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$, consiste de:

- Al comenzar en $T_1 = 700$ K y $P_1 = 1.5$ bar, el gas se enfría a presión constante a $T_2 = 350$ K.
- De 350 K a 1.5 bar, el gas se comprime isotérmicamente a presión P_2.
- El gas regresa a su estado inicial a lo largo de una trayectoria para la que PT = constante.

¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

5.26. Un mol de gas ideal se comprime isotérmicamente, pero pero de manera irreversible a 130 °C desde 2.5 bar hasta 6.5 bar dentro de un dispositivo pistón/cilindro. El trabajo requerido es 30% mayor que el de una compresión isotérmica reversible. El calor transferido desde el gas durante la compresión fluye a un depósito de calor a 25 °C. Calcule los cambios de entropía del gas, del depósito de calor y ΔS_{total}.

5.27. Para un proceso de flujo uniforme aproximadamente a presión atmosférica, ¿cuál es el cambio de entropía del gas:

a) Cuando 10 moles de SO_2 se calientan de 200 a 1 100 °C?
b) Cuando 12 moles de propano se calientan de 250 a 1 200 °C?

5.28. ¿Cuál es el cambio de entropía del gas cuando se calienta en un proceso de flujo uniforme aproximadamente a presión atmosférica,

a) Cuando se agregan 800 kJ a 10 moles de etileno inicialmente a 200 °C?
b) Cuando se agregan 2 500 kJ a 15 moles de 1-buteno inicialmente a 260 °C?
c) Cuando se agregan 10^6(Btu) a 40(lb mol) de etileno inicialmente a 500(°F)?

5.29. Un dispositivo sin partes móviles proporciona una corriente estable de aire enfriado a –25 °C y 1 bar. La alimentación al dispositivo es aire comprimido a 25 °C y 5 bar. Además de la corriente de aire enfriado, una segunda corriente de aire caliente fluye desde el depósito a 75 °C y 1 bar. Suponiendo que la operación es adiabática, ¿cuál es la proporción de aire enfriado con con respecto al aire caliente que produce el dispositivo? Suponga que el aire es un gas ideal para el cual $C_P = (7/2)R$.

5.30. Un inventor diseñó un proceso complicado sin flujo, en el que el fluido de trabajo es 1 mol de aire. Él afirma que los efectos resultantes del proceso son:

- Un cambio de estado del aire de 250 °C y 3 bar a 80 °C y 1 bar.
- La producción de 1 800 J de trabajo.
- La transferencia de una cantidad no especificada de calor hacia un depósito de calor a 30 °C.

Determine si el desempeño que se afirma del proceso es consistente con la segunda ley. Suponga que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$.

5.31. Considere el calentamiento de una casa mediante un horno, que sirve como un depósito-fuente de calor a una temperatura muy alta T_F. La casa actúa como un depósito consumidor de calor a temperatura T, y se debe agregar calor $|Q|$ a ésta durante un intervalo de tiempo particular para mantener tal temperatura. Por supuesto que el calor $|Q|$ debe transferirse directamente del horno a la casa, lo cual es una práctica usual. Sin embargo, un tercer depósito térmico está disponible en forma inmediata, es decir, los alrededores a la temperatura T_σ, que pueden servir como otra fuente de calor, y así reducir la cantidad de calor requerida del horno. Se conoce que $T_F = 810$ K, $T = 295$ K, $T_\sigma = 265$ K y $|Q| = 1\ 000$ kJ, determine la cantidad mínima de calor $|Q_F|$ que debe extraerse desde el depósito-fuente de calor (horno) a T_F. No hay más fuentes de energía disponibles.

5.32. Considere el acondicionamiento de aire de una casa mediante el empleo de energía solar. Un experimento en cierta localidad demostró que la radiación solar permite mantener a 175 °C un gran tanque de agua presurizada. Durante un intervalo de tiempo particular debe extraerse de la casa una cantidad de calor de 1 500 kJ para mantener su temperatura a 24 °C cuando la temperatura de los alrededores es de 33 °C. Al considerar el tanque de agua, la casa y los alrededores como depósitos térmicos, determine la cantidad mínima de calor que se debe extraer del tanque de agua por cualquier dispositivo construido para alcanzar el enfriamiento requerido de la casa. No hay otras fuentes de energía disponibles.

5.33. Un sistema de refrigeración enfría una salmuera de 25 a –15 °C con una rapidez de 20 kg s^{-1}. El calor se desprende a la atmósfera a una temperatura de 30 °C. ¿Cuál es la potencia requerida si la eficiencia termodinámica del sistema es 0.27? El calor específico de la salmuera es 3.5 kJ kg^{-1} $°C^{-1}$.

5.34. Un motor eléctrico sometido a carga fija con 9.7 amperes a 110 volts, entrega 1.25(hp) de energía mecánica. La temperatura de los alrededores es 300 K. ¿Cuál es la rapidez de generación de entropía en W K^{-1}?

5.35. Un resistor de 25 ohms extrae una corriente estable de 10 amperes. Su temperatura es de 310 K; mientras que la temperatura de los alrededores es 300 K. ¿Cuál es la rapidez de generación de entropía total $\dot{S}_G$? ¿Cuál es su origen?

5.36. Muestre cómo la forma general de la rapidez del balance de entropía, ecuación (5.21), se reduce a la ecuación (5.19) para el caso de un sistema cerrado.

5.37. Una lista de operaciones unitarias comunes es:

a) Intercambiador de calor de sólo un tubo; *b*) Intercambiador de calor de doble tubo; *c*) Bomba; *d*) Compresor de gas; *e*) Turbina de gas (expansor); *f*) Válvula de estrangulamiento; *g*) Boquilla.

Desarrolle la forma simplificada de un balance de entropía general en estado estacionario más apropiada para cada operación. Exprese cuidadosamente y justifique las suposiciones que usted haga.

5.38. Diez kmol por hora de aire se estrangulan desde las condiciones de la corriente de entrada de 25 °C y 10 bar hasta una presión de la corriente en la salida de 1.2 bar. Suponga que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$.

a) ¿Cuál es la temperatura de la corriente a la salida ?
b) ¿Cuál es el cambio de entropía del aire en J mol^{-1} K^{-1}?
c) ¿Cuál es la rapidez de generación de entropía en W K^{-1}?
d) Si los alrededores están a 20 °C, ¿cuál es el trabajo perdido?

5.39. Una turbina adiabática de flujo uniforme (expansor) acepta gases a condiciones T_1, P_1 y los descarga a condiciones T_2, P_2. Suponga gases ideales y determine (por mol de gas) W, W_{ideal}, $W_{perdido}$ y S_G para cada uno de los casos siguientes. Considere $T_\sigma = 300$ K.

a) $T_1 = 500$ K, $P_1 = 6$ bar, $T_2 = 371$ K, $P_2 = 1.2$ bar, $C_P/R = 7/2$.
b) $T_1 = 450$ K, $P_1 = 5$ bar, $T_2 = 376$ K, $P_2 = 2$ bar, $C_P/R = 4$.
c) $T_1 = 525$ K, $P_1 = 10$ bar, $T_2 = 458$ K, $P_2 = 3$ bar, $C_P/R = 11/2$.
d) $T_1 = 475$ K, $P_1 = 7$ bar, $T_2 = 372$ K, $P_2 = 1.5$ bar, $C_P/R = 9/2$.
e) $T_1 = 550$ K, $P_1 = 4$ bar, $T_2 = 403$ K, $P_2 = 1.2$ bar, $C_P/R = 5/2$.

5.40. Considere la transferencia de calor directa desde un depósito térmico a T_1 a otro depósito térmico a temperatura T_2, donde $T_1 > T_2 > T_\sigma$. No es evidente el porqué la pérdida de trabajo de este proceso debería depender de T_σ, la temperatura de los alrededores, ya que éstos no están involucrados en el proceso de transferencia de calor real. Con el uso apropiado de la fórmula de la máquina de Carnot, demuestre que la transferencia de una cantidad de calor es igual a $|Q|$, tal que

$$W_{perdido} = T_\sigma |Q| \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} = T_\sigma S_G$$

5.41. Un gas ideal a 2 500 kPa se estrangula de manera adiabática a 150 kPa con una proporción de 20 mol s^{-1}. Determine $\dot{S}_G$ y $\dot{W}_{perdido}$ si $T_\sigma = 300$ K.

5.42. Un inventor afirma haber diseñado una máquina cíclica que intercambia calor con los depósitos a 25 y 250 °C, y que produce 0.45 kJ de trabajo por cada kJ de calor extraído desde el depósito caliente. ¿Esta afirmación es creíble?

5.43. Se transfiere directamente una cantidad de calor de 150 kJ desde un depósito caliente a $T_H = 550$ K a dos depósitos fríos a $T_1 = 350$ K y $T_2 = 250$ K. La temperatura de los alrededores es $T_\sigma = 300$ K. Si el calor transferido al depósito a T_1 es la mitad del transferido al depósito a T_2, calcule:

a) La generación de entropía en kJ K^{-1}.
b) El trabajo perdido.

¿Cómo podría el proceso hacerse reversible?

5.44. Una planta de energía nuclear genera 750 MW; la temperatura del reactor es 315 °C, y está disponible un río con agua a temperatura de 20 °C.

a) ¿Cuál es la máxima eficiencia térmica de la planta, y cuál es la rapidez mínima a la que se debe desprender calor al río?
b) Si la eficiencia térmica real de la planta es 60% del máximo, ¿con qué rapidez se debe desprender calor al río, y cuál es el aumento en la temperatura del río si éste fluye con una relación de flujo de 165 m^3 s^{-1}?

5.45. Una corriente de un gas simple entra a un proceso a condiciones T_1, P_1, y sale a una presión P_2. El proceso es adiabático. Demuestre que la temperatura de salida T_2 para el proceso adiabático real (irreversible) es mayor que para el proceso adiabático *reversible*. Suponga que el gas es ideal con capacidades caloríficas constantes.

5.46. Un tubo de vórtice Hilsch funciona sin partes mecánicas móviles y divide un flujo gaseoso en dos corrientes: una más caliente y la otra más fría que el flujo entrante. Un tubo de esta clase funciona con aire que entra a 5 bar y 20 °C, mientras que las corrientes de aire salen a 27 °C y –22 °C, ambas a 1 (atm). La rapidez del flujo de la masa de aire caliente que sale es seis veces la correspondiente al aire frío. ¿Son posibles estos resultados? Suponga que el aire es un gas ideal para las condiciones que se indican.

5.47. *a*) Aire a 70(°F) y 1 (atm) se enfría a una rapidez de 100 000 $(\text{pie})^3(\text{hr})^{-1}$ hasta 20(°F) mediante refrigeración. Para una temperatura ambiente de 70(°F), ¿cuál es el requerimiento mínimo de energía en (hp)?

b) Aire a 25 °C y 1 (atm) se enfría en una proporción de 3 000 m^3 hr^{-1} hasta los –8 °C mediante refrigeración. Para una temperatura ambiente de 25 °C, ¿cuál es la potencia mínima requerida en kW?

5.48. Un gas de combustión se enfría desde 2 000 hasta 300(°F) y el calor se emplea para generar vapor saturado a 212(°F) en una caldera. El gas tiene una capacidad calorífica que se proporciona mediante:

$$\frac{C_P}{R} = 3.83 + 0.000306\,T/(\mathrm{R})$$

El agua se introduce a la caldera a 212(°F) y se vaporiza a esta temperatura; su calor latente de vaporización es de 970.3(Btu)($\mathrm{lb_m}$)$^{-1}$.

a) Con referencia a la temperatura ambiental de 70(°F), ¿cuál es el trabajo perdido de este proceso en (Btu)(lb mol)$^{-1}$ del gas?

b) Con referencia a la temperatura ambiental de 70(°F), ¿cuál es el trabajo máximo en (Btu)(lb mol)$^{-1}$ del gas, que puede conseguirse mediante el vapor saturado a 212(°F) si sólo se condensa y no se subenfría?

c) ¿Cómo se compara la respuesta del inciso *b*) con el trabajo máximo, que, en teoría, se obtiene del mismo gas mientras se enfría desde 2 000(°F) hasta 300(°F)?

5.49. Un gas de combustión se enfría desde 1 100 hasta 150 °C y el calor se emplea para generar vapor saturado a 100 °C en una caldera. El gas tiene una capacidad calorífica que se proporciona mediante:

$$\frac{C_P}{R} = 3.83 + 0.000551\,T/\mathrm{K}$$

El agua se introduce a la caldera a 100 °C y se vaporiza a esta temperatura; su calor latente de vaporización es de 2 256.9 kJ kg^{-1}.

a) Con referencia a la temperatura ambiental de 25 °C, ¿cuál es el trabajo perdido de este proceso en kJ mol^{-1} del gas?

b) Con referencia a la temperatura ambiental de 25 °C, ¿cuál es el trabajo máximo en kJ mol^{-1} del gas, que puede conseguirse mediante el vapor saturado a 100 °C si sólo se condensa y no se subenfría?

c) ¿Cómo se compara la respuesta del inciso *b*) con el trabajo máximo que, en teoría, se obtiene del mismo gas mientras se enfría desde 1 100 hasta 150 °C?

5.50. Se enfría vapor de etileno a presión atmosférica de 830 hasta 35 °C mediante transferencia directa de calor hacia los alrededores a una temperatura de 25 °C. Con respecto a esta temperatura ambiente, ¿cuál es el trabajo perdido del proceso en kJ mol^{-1}? Demuestre que se consigue el mismo resultado, como el trabajo que puede obtenerse de máquinas térmicas reversibles funcionando con vapor de etileno como fuente de calor y los alrededores actuando como un absorbedor de energía. La capacidad térmica del etileno se proporciona en la tabla C.1 del apéndice C.

Capítulo 6

Propiedades termodinámicas de los fluidos

La regla de la fase (sección 2.7) señala que la especificación de cierto número de propiedades intensivas de un sistema también fija los valores de las otras propiedades intensivas. Sin embargo, la regla de la fase no proporciona información alguna sobre cómo se calculan los valores de estas otras propiedades.

Los valores numéricos de las propiedades termodinámicas son esenciales para el cálculo del calor y el trabajo de los procesos industriales. Considere, por ejemplo, el requerimiento de trabajo de un compresor diseñado para funcionar en estado estacionario de manera adiabática y aumentar la presión de un gas de P_1 a P_2. Este trabajo se conoce por la ecuación (2.33), en donde son ignorados los cambios reducidos en las energías cinética y potencial del gas:

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1$$

De este modo, el trabajo de flecha es simplemente ΔH, la diferencia entre los valores de la entalpía inicial y final del gas.

Por principio, nuestro propósito en este capítulo es desarrollar, a partir de la primera y segunda leyes, las expresiones fundamentales para la evaluación de una propiedad, que son la base de la estructura matemática de la termodinámica. A partir de éstas, deducimos ecuaciones que permiten el cálculo de los valores de la entalpía y de la entropía a partir de la información *PVT* y la capacidad calorífica. A continuación se analizan diagramas y tablas de uso conveniente, en los que se presentan valores de alguna propiedad. Por último, se desarrollan correlaciones generalizadas que proporcionan estimaciones de los valores de alguna propiedad en ausencia de información experimental completa.

6.1 EXPRESIONES PARA LA EVALUACIÓN DE UNA PROPIEDAD EN FASES HOMOGÉNEAS

La primera ley, ecuación (2.6) para un sistema cerrado de n moles, es posible escribirse para el caso especial de un proceso reversible:

$$d(nU) = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}$$

Las ecuaciones (1.2) y (5.12) aplicadas a este proceso son:

$$dW_{\text{rev}} = -P\,d(nV) \qquad\qquad dQ_{\text{rev}} = T\,d(nS)$$

Al combinar estas tres ecuaciones se obtiene:

$$\boxed{d(nU) = T\,d(nS) - P\,d(nV)} \tag{6.1}$$

donde U, S y V son los valores molares de la energía interna, la entropía y el volumen.

Esta ecuación, que combina la primera y segunda leyes, se *dedujo* para el caso especial de un proceso reversible. Sin embargo, contiene únicamente *propiedades* del sistema. Éstas dependen sólo del estado y no de la clase de proceso que conduce a ese estado. Por lo tanto, la *aplicación* de la ecuación (6.1) no se restringe a procesos reversibles. No obstante, no es posible liberar las restricciones impuestas en la *naturaleza del sistema*. Por eso, la ecuación (6.1) se aplica a *cualquier* proceso en un sistema de *masa constante* que resulta de un cambio diferencial desde un estado de *equilibrio* a otro. Es posible que el sistema esté constituido de una sola fase (un sistema homogéneo), o de varias fases (un sistema heterogéneo); es posible que sea químicamente inerte o someterse a una transformación química.

Los únicos requisitos son que el sistema sea cerrado y que el cambio ocurra entre estados de equilibrio.

Todas las propiedades termodinámicas *básicas* —P, V, T, U y S— están incluidas en la ecuación (6.1). Las propiedades termodinámicas adicionales sólo surgen por **definición** y con respecto a estas propiedades básicas. La entalpía, definida en el capítulo 2 como una cuestión de conveniencia, es:

$$\boxed{H \equiv U + PV} \tag{2.11}$$

Dos propiedades adicionales, también definidas por conveniencia, son la *energía de Helmholtz* y la *energía de Gibbs*:

$$\boxed{A \equiv U - TS} \tag{6.2}$$

$$\boxed{G \equiv H - TS} \tag{6.3}$$

Cada una de estas propiedades definidas conduce directamente a una ecuación semejante a la (6.1). Después de multiplicarla por n, la ecuación (2.11) puede ser diferenciada para obtener:

$$d(nH) = d(nU) + P\,d(nV) + (nV)dP$$

Cuando $d(nU)$ se sustituye por la ecuación (6.1), ésta se reduce a:

$$\boxed{d(nH) = T\,d(nS) + (nV)dP} \tag{6.4}$$

De igual manera, la ecuación (6.2) puede multiplicarse por n, diferenciada y combinada con la ecuación (6.1):

$$\boxed{d(nA) = -P\,d(nV) - (nS)dT} \tag{6.5}$$

De manera análoga, se combinan las ecuaciones (6.3) y (6.4) para obtener:

$$\boxed{d(nG) = (nV)dP - (nS)dT} \tag{6.6}$$

Las ecuaciones (6.4) a (6.6) están sometidas a las mismas restricciones que la ecuación (6.1). Todas se escriben para la masa total de cualquier sistema cerrado.

La aplicación inmediata de estas ecuaciones será para un mol (o para una unidad de masa) de un fluido homogéneo de composición constante. Para este caso, se simplifican a:

$dU = T\,dS - P\,dV$ (6.7)	$dH = T\,dS + V\,dP$ (6.8)
$dA = -P\,dV - S\,dT$ (6.9)	$dG = V\,dP - S\,dT$ (6.10)

Estas relaciones de una propiedad fundamental son ecuaciones generales para un fluido homogéneo de composición constante.

Se obtiene otro conjunto de ecuaciones a partir de las ecuaciones (6.7) a la (6.10) aplicando el criterio de exactitud (o teorema de correspondencia mutua de Maxwell) para una expresión diferencial. Si $F = F(x, y)$, en tal caso la derivada total de F se define como:

$$dF \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

o

$$dF = M\,dx + N\,dy \tag{6.11}$$

donde

$$M \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \qquad N \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

Por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y\,\partial x} \qquad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x\,\partial y}$$

No tiene importancia el orden de la diferenciación en las segundas derivadas mixtas; al combinar estas ecuaciones se obtiene:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \tag{6.12}$$

Cuando F es una función de x y de y, el lado derecho de la ecuación (6.11) es una *expresión diferencial exacta*; por lo tanto ya que la ecuación (6.12) debe ser satisfactoria, servirá como criterio de reciprocidad mutua.

Las propiedades termodinámicas U, H, A y G son *conocidas* como funciones de las variables en el lado derecho de las ecuaciones (6.7) a (6.10); debido a ello, es posible escribir la relación expresada por la ecuación (6.12) para cada una de estas ecuaciones, que se conocen como las *ecuaciones de Maxwell*:[1]

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$ (6.13)	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ (6.14)
$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ (6.15)	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ (6.16)

Las ecuaciones (6.7) a (6.10) son la base no sólo para la deducción de las ecuaciones de Maxwell, sino también para una gran cantidad de ecuaciones que relacionan propiedades termodinámicas. En esta sección se desarrollan sólo algunas expresiones que son útiles para la evaluación de propiedades termodinámicas a partir de información experimental. Su deducción requiere del uso de las ecuaciones (6.7), (6.8), (6.15) y (6.16).

[1] Por James Clerk Maxwell (1831-1879), físico escocés.

Entalpía y entropía como funciones de T y P

Las relaciones de una propiedad que son más útiles para la entalpía y la entropía de una fase homogénea resultan cuando estas propiedades se expresan como funciones de T y P. Lo que se necesita saber es cómo varían H y S con la temperatura y la presión. Esta información se encuentra en las derivadas $(\partial H/\partial T)_P$, $(\partial S/\partial T)_P$, $(\partial H/\partial P)_T$ y $(\partial S/\partial P)_T$.

En primer lugar considere las derivadas relacionadas con la temperatura. La ecuación (2.20) define la capacidad térmica a presión constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \tag{2.20}$$

Otra expresión para esta cantidad se obtiene al dividir la ecuación (6.8) entre dT y restringir el resultado a P constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

Al combinar esta ecuación con la (2.20) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \tag{6.17}$$

La derivada de la entropía con respecto a la presión se obtiene directamente de la ecuación (6.16):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.18}$$

La derivada correspondiente para la entalpía se encuentra dividiendo la ecuación (6.8) entre dP y con la restricción a T constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Como un resultado de la ecuación (6.18), ésta se convierte en:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.19}$$

Las relaciones funcionales aquí elegidas para H y S son $H = H(T, P)$ y $S = S(T, P)$. De donde,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Las derivadas parciales en estas dos ecuaciones se conocen por las ecuaciones (2.20) y (6.17) a (6.19):

$$\boxed{dH = C_P\,dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP} \tag{6.20}$$

$$\boxed{dS = C_P\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP} \tag{6.21}$$

Éstas son ecuaciones generales que relacionan la entalpía y la entropía de fluidos homogéneos de composición constante a la temperatura y presión.

Energía interna como una función de P

La energía interna se conoce por la ecuación (2.11) como $U = H - PV$. Al derivar se obtiene que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - V$$

En tal caso, por la ecuación (6.19),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{6.22}$$

El estado del gas ideal

Los coeficientes de dT y dP en las ecuaciones (6.20) y (6.21) se evalúan a partir de la información de la capacidad calorífica y PVT. El estado de gas ideal proporciona un ejemplo de comportamiento PVT:

$$PV^{ig} = RT \qquad \left(\frac{\partial V^{ig}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$$

Sustituyendo estas ecuaciones en (6.20) y (6.21), éstas se reducen a:

$$dH^{ig} = C_P^{ig}\, dT \tag{6.23}$$

$$dS^{ig} = C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\frac{dP}{P} \tag{6.24}$$

donde el superíndice "*ig*" señala el valor de un gas ideal. Estas ecuaciones simplemente son una presentación nueva para los gases ideales, además de lo que ya se desarrolló en las secciones 3.3 y 5.5.

Formas alternativas para los líquidos

Se obtienen formas alternativas de las ecuaciones (6.18) y (6.19) cuando $(\partial V/\partial T)_P$ se sustituye por βV [ecuación (3.2)]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V \tag{6.25}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (1 - \beta T)V \tag{6.26}$$

Una forma alternativa de la ecuación (6.22) se produce si, además, $(\partial V/\partial P)_T$ se sustituye por $-\kappa V$ [ecuación (3.3)]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = (\kappa P - \beta T)V \tag{6.27}$$

Estas ecuaciones incorporan a β y κ, a pesar de que son generales, por lo regular sólo se aplican a los líquidos. De cualquier modo, para líquidos no cercanos al punto crítico, el volumen mismo es pequeño, al igual que β y κ. De este modo, en la mayoría de las condiciones la presión tiene poco efecto en las propiedades de líquidos. El caso especial de un *fluido incompresible* (sección 3.1) se considera en el ejemplo 6.2.

Cuando $(\partial V/\partial T)_P$ se sustituye en las ecuaciones (6.20) y (6.21) en favor de βV [véase la ecuación (3.2)] se obtiene:

$$dH = C_P\, dT + (1 - \beta T)V\, dP \tag{6.28}$$

$$dS = C_P\frac{dT}{T} - \beta V\, dP \tag{6.29}$$

Ya que β y V son funciones débiles de la presión para los líquidos, por lo general se suponen constantes en los valores promedio más apropiadas para la integración de los términos finales de las ecuaciones (6.28) y (6.29).

Ejemplo 6.1

Determine los cambios de entalpía y de entropía del agua líquida para un cambio de estado de 1 bar y 25 °C a 1 000 bar y 50 °C. La información para el agua se conoce en la tabla siguiente :

t/°C	P/bar	C_P/J mol^{-1} K^{-1}	V/cm^3 mol^{-1}	β/K^{-1}
25	1	75.305	18.071	256×10^{-6}
25	1 000	......	18.012	366×10^{-6}
50	1	75.314	18.234	458×10^{-6}
50	1 000	......	18.174	568×10^{-6}

Solución 6.1

Para aplicar las ecuaciones (6.28) y (6.29) al cambio de estado descrito es necesario integrarlas. Como la entalpía y la entropía son funciones de estado, la trayectoria de integración es arbitraria; por ello, en la figura 6.1 se muestra la trayectoria más adecuada para la información que se conoce. Ya que los datos indican que C_P es una función débil de T y tanto V como β son funciones débiles de P, es satisfactoria la integración con la media aritmética. Las formas integradas que resultan de las ecuaciones (6.28) y (6.29) son:

$$\Delta H = \langle C_P \rangle (T_2 - T_1) + (1 - \langle \beta \rangle \, T_2) \langle V \rangle (P_2 - P_1)$$

$$\Delta S = \langle C_P \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} - \langle \beta \rangle \langle V \rangle (P_2 - P_1)$$

Para $P = 1$ bar,

$$\langle C_P \rangle = \frac{75.305 + 75.314}{2} = 75.310 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

y para $t = 50$ °C,

$$\langle V \rangle = \frac{18.234 + 18.174}{2} = 18.204 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\langle \beta \rangle = \frac{458 + 568}{2} \times 10^{-6} = 513 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

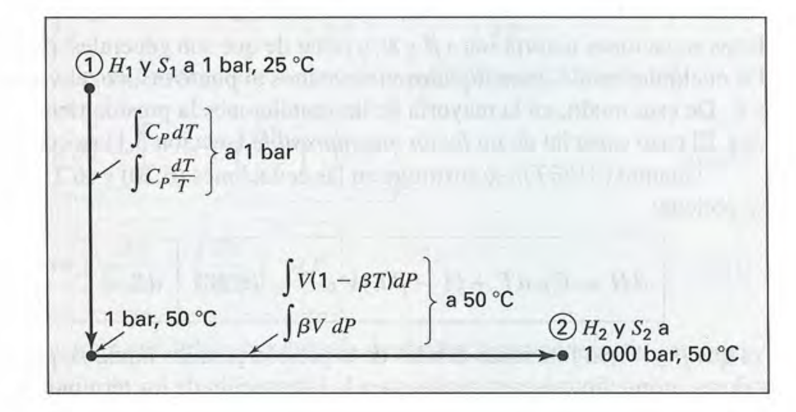


Figura 6.1: Trayectoria de cálculo para el ejemplo 6.1.

Sustituyendo estos valores numéricos en la ecuación para ΔH se obtiene:

$$\Delta H = 75.310(323.15 - 298.15) + \frac{[1 - (513 \times 10^{-6})(323.15)](18.204)(1\,000 - 1)}{10 \text{ cm}^3 \text{ bar J}^{-1}}$$

$$= 1\,883 + 1\,517 = 3\,400 \text{ J mol}^{-1}$$

De igual forma para ΔS,

$$\Delta S = 75.310 \ln \frac{323.15}{298.15} - \frac{(513 \times 10^{-6})(18.204)(1\,000 - 1)}{10 \text{ cm}^3 \text{ bar J}^{-1}}$$

$$= 6.06 - 0.93 = 5.13 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Observe que el efecto de un cambio de presión de casi 1 000 bar sobre la entalpía y entropía del agua líquida es menor que el de un cambio de temperatura de sólo 25 °C.

La energía interna y la entropía como funciones de T y V

Con frecuencia, la temperatura y el volumen sirven como variables independientes más convenientes que la temperatura y la presión. Por lo tanto, las relaciones de una propiedad más útiles son para la energía interna y la entropía. Las derivadas que se requieren en este caso son $(\partial U/\partial T)_V$, $(\partial U/\partial V)_T$, $(\partial S/\partial T)_V$ y $(\partial S/\partial V)_T$. Las primeras dos surgen directamente de la ecuación (6.7):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Al combinar la primera de éstas con la ecuación (2.16) y la segunda con la ecuación (6.15), obtenemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \tag{6.30}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{6.31}$$

Las relaciones funcionales elegidas en este caso son $U = U(T, V)$ y $S = S(T, V)$. De donde,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

Las derivadas parciales se proporcionan por las ecuaciones (2.16), (6.31), (6.30) y (6.15):

$$dU = C_V\, dT + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] dV \tag{6.32}$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{6.33}$$

Éstas son ecuaciones generales que relacionan la energía interna y la entropía de fluidos homogéneos de composición constante con la temperatura y el volumen.

La ecuación (3.4) aplicada a un cambio de estado a volumen constante se convierte en:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \tag{6.34}$$

Por lo tanto, las formas alternativas de las ecuaciones (6.32) y (6.33) son:

$$dU = C_V\, dT + \left(\frac{\beta}{\kappa}T - P\right) dV \tag{6.35}$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV \tag{6.36}$$

Ejemplo 6.2

Desarrolle las relaciones de una propiedad adecuadas para un *fluido incompresible*, un modelo de fluido para el que tanto β como κ son cero (véase la sección 3.1). Es una idealización que con frecuencia se emplea en mecánica de fluidos.

Solución 6.2

Las ecuaciones (6.28) y (6.29) escritas para un fluido incompresible se convierten en:

$$dH = C_P\, dT + V\, dP \tag{A}$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T}$$

Debido a esto, la entalpía de un fluido incompresible es una función tanto de la temperatura como de la presión, mientras que la entropía sólo es una función de la temperatura, independiente de P. Con $\kappa = \beta = 0$, la ecuación (6.27) muestra que la energía interna también es una función sólo de la temperatura y, por lo tanto, se conoce por la ecuación $dU = C_V\, dT$. La ecuación (6.12), el criterio de correspondencia mutua, aplicado a la ecuación (A), nos da:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

No obstante, la definición de β, conocida por la ecuación (3.2), muestra que la derivada en el término derecho es igual a βV, la cual es cero para un fluido incompresible. Esto significa que C_P es una función sólo de la temperatura independiente de P.

La relación de C_P con C_V para un fluido incompresible también es de interés. Para un cambio de estado determinado, las ecuaciones (6.29) y (6.36) deben dar el mismo valor para dS, por lo tanto se igualan. La expresión resultante, después del reordenamiento, se convierte en:

$$(C_P - C_V)dT = \beta T V\, dP + \frac{\beta T}{\kappa} dV$$

Con la restricción a V constante, esto se reduce a:

$$C_P - C_V = \beta T V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Eliminando la derivada mediante la ecuación (6.34) se obtiene:

$$C_P - C_V = \beta T V \left(\frac{\beta}{\kappa}\right) \qquad (B)$$

En vista de que $\beta = 0$, el lado derecho de esta ecuación es cero, a condición de que la relación indeterminada β/κ sea finita. Efectivamente esta relación es finita para fluidos reales, sería absurda una hipótesis contraria para el *modelo* de fluido. De modo que en la definición del fluido incompresible se afirma que esta relación es finita, y se concluye para dicho fluido que las capacidades térmicas para V y para P constantes son idénticas:

$$C_P = C_V = C$$

La energía de Gibbs como una función generadora

Las relaciones de una propiedad fundamental para fluidos homogéneos de composición constante se conocen por las ecuaciones (6.7) a (6.10) y muestran que cada una de las propiedades termodinámicas U, H, A y G se relacionan de manera funcional con un par de variables especiales. En particular,

$$dG = V\,dP - S\,dT \qquad (6.10)$$

expresa la relación funcional $G = G(P, T)$. De este modo, las variables especiales o *canónicas*,[2] para la energía de Gibbs son la temperatura y la presión. Ya que es posible observar y controlar directamente estas variables, la energía de Gibbs es una propiedad termodinámica de gran utilidad posible.

Una forma alternativa de la ecuación (6.10), relación de una propiedad fundamental, la cual se obtiene mediante la identidad matemática:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

Sustituyendo dG por la ecuación (6.10) y G por la ecuación (6.3), nos da, después de reducir algebraicamente:

$$\boxed{d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT} \qquad (6.37)$$

La ventaja de esta ecuación es que todos los términos son adimensionales; además, en contraste con la ecuación (6.10), la entalpía aparece en el lado derecho en lugar de la entropía.

Las ecuaciones como la (6.10) y la (6.37) también son generales para una aplicación práctica directa, pero se aplican fácilmente en forma restringida. De este modo, de la ecuación (6.37),

---

[2] En este caso, *canónico* quiere decir que las variables se someten a una regla general que es, al mismo tiempo, tanto sencilla como evidente.

$$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P}\right]_T \quad (6.38)$$	$$\frac{H}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_P \quad (6.39)$$

Cuando se conoce G/RT como una función de T y P, V/RT y H/RT se obtienen por una derivada simple. Las propiedades restantes se conocen por las ecuaciones que las definen. En particular,

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT} \qquad\qquad \frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

De este modo, cuando conocemos cómo se relacionan G/RT (o G) con sus variables canónicas T y P, es decir, cuando se proporciona $G/RT = g(T, P)$, es posible evaluar todas las propiedades termodinámicas que faltan por medio de operaciones matemáticas simples.

Por lo tanto, cuando se conoce la energía de Gibbs como una función de *T* y *P* sirve como una *función generadora* de las otras propiedades termodinámicas, y de manera implícita representa la información *íntegra* de la propiedad.

Del mismo modo que la ecuación (6.10) conduce a las expresiones de todas las propiedades termodinámicas, de este modo la ecuación (6.9) conduce a las ecuaciones que relacionan las propiedades termodinámicas con la mecánica estadística (sección 16.4).

6.2 PROPIEDADES RESIDUALES

Por desgracia, aún no se conoce un método experimental para la medición de valores numéricos de G o G/RT, y las ecuaciones que relacionan otras propiedades con la energía de Gibbs son de poco uso práctico. De cualquier modo, el concepto de la energía de Gibbs como función generadora de otras propiedades termodinámicas conduce a una propiedad estrechamente relacionada para la cual *se obtienen* con facilidad valores numéricos. Así, por **definición**, la energía de Gibbs *residual* es: $G^R \equiv G - G^{ig}$, donde G y G^{ig} son los valores del gas real e ideal, respectivamente, para la energía de Gibbs a la misma temperatura y presión. Otras propiedades residuales se definen de una manera análoga. El volumen residual, por ejemplo, es:

$$V^R \equiv V - V^{ig} = V - \frac{RT}{P}$$

Ya que $V = ZRT/P$ se relacionan, el volumen residual y el factor de compresibilidad:

$$V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1) \qquad (6.40)$$

La definición para la propiedad residual genérica es:

$$\boxed{M^R \equiv M - M^{ig}} \qquad (6.41)$$

donde M es el valor molar de cualquier propiedad termodinámica extensiva, por ejemplo, V, U, H, S o G. Observe que M y M^{ig}, las propiedades real e ideal del gas, están a la misma T y P.

La ecuación (6.37), escrita para el caso especial de un gas ideal, se convierte en:

$$d\left(\frac{G^{ig}}{RT}\right) = \frac{V^{ig}}{RT}dP - \frac{H^{ig}}{RT^2}dT$$

Al restar esta ecuación de la (6.37) se obtiene:

$$\boxed{d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT} \tag{6.42}$$

Esta *relación de una propiedad residual fundamental* se aplica a los fluidos de composición constante. Las formas restringidas útiles son:

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}\right]_T \tag{6.43}$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_P \tag{6.44}$$

La energía de Gibbs residual, una función generadora de las otras propiedades residuales, tiene un enlace directo con los experimentos. Ésta se proporciona mediante la ecuación (6.43), la cual se escribe:

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP \qquad (T \text{ constante})$$

Integrando de una presión cero a una presión arbitraria P obtenemos:

$$\frac{G^R}{RT} = \left(\frac{G^R}{RT}\right)_{P=0} + \int_0^P \frac{V^R}{RT}dP \qquad (T \text{ constante})$$

Por conveniencia, se define:

$$\left(\frac{G^R}{RT}\right)_{P=0} \equiv J$$

Como se explica en la sección siguiente, J es una *constante* independiente de T. De acuerdo con la ecuación (6.40):

$$\frac{G^R}{RT} = J + \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante}) \tag{6.45}$$

La derivada de esta ecuación, en combinación con la ecuación (6.44) proporciona:

$$\boxed{\frac{H^R}{RT} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante})} \tag{6.46}$$

La ecuación que define la energía de Gibbs, $G = H - TS$, también es posible escribirla para el caso especial de un gas ideal, $G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$; por diferencia, $G^R = H^R - TS^R$, y

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \tag{6.47}$$

Al combinar esta ecuación con las ecuaciones (6.45) y (6.46) obtenemos:

$$\frac{S^R}{R} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - J - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante})$$

En aplicaciones siempre se necesitan las *diferencias* de entropía. La ecuación (6.41), escrita para la entropía y reordenada como $S = S^{ig} + S^R$, es posible rescribirla para dos estados diferentes. Por diferencia:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = (S_2^{ig} - S_1^{ig}) + (S_2^R - S_1^R)$$

Porque J es una constante, en esta ecuación la diferencia de entropía residual se elimina. Por lo tanto, su valor no afecta y J es posible ajustarla de manera arbitraria igual a cero. En tal caso, se escribe la ecuación que funciona para S^R:

$$\frac{S^R}{R} = -T\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \tag{6.48}$$

La ecuación (6.45) para G^R/RT se convierte en:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} \quad (T \text{ constante}) \tag{6.49}$$

El factor de compresibilidad se define como $Z = PV/RT$; los valores de Z y de $(\partial Z/\partial T)_P$ es posible calcularse a partir de información PVT experimental, y las dos integrales en las ecuaciones (6.46), (6.48) y (6.49) se evalúan mediante métodos numéricos o gráficos. De forma alternativa, las dos integrales se evalúan de manera analítica cuando Z se expresa como una función de T y P, y mediante una ecuación de estado explícita en el volumen. Esta conexión directa con el experimento permite la evaluación de las propiedades residuales H^R y S^R, que son esenciales para la aplicación práctica de la termodinámica.

Propiedades residuales en el límite de presión cero

La constante J, omitida de las ecuaciones (6.46), (6.48) y (6.49), es el valor de G^R/RT en el límite conforme $P \to 0$. Su origen se aclara a partir de un tratamiento general de las propiedades residuales en este límite. Ya que un gas se comporta como ideal cuando $P \to 0$ (en el sentido en que $Z \to 1$) es posible suponer que en este límite todas las propiedades residuales son cero. En general esto no es cierto, como se demuestra con facilidad al tomar en consideración el volumen residual.

Al escribir V^R en el límite de la presión cero, la ecuación (6.41) se convierte en

$$\lim_{P\to 0} V^R = \lim_{P\to 0} V - \lim_{P\to 0} V^{ig}$$

Los dos términos de la derecha son infinitos y su diferencia es indeterminada. La idea experimental se proporciona mediante la ecuación (6.40):

$$\lim_{P\to 0} V^R = RT \lim_{P\to 0}\left(\frac{Z-1}{P}\right) = RT \lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T$$

De esta forma, V^R/RT en el límite cuando $P \to 0$ para una T dada es igual a la pendiente de la isoterma de Z en función de P para $P = 0$. La figura 3.9 ilustra con claridad que estos valores son finitos y, en general, son distintos de cero.

Para la energía interna, $U^R \equiv U - U^{ig}$. Ya que U^{ig} es una función únicamente de T, la gráfica de U^{ig} en función de P para una T conocida es una línea horizontal que se extiende hasta $P = 0$. Para un gas real con

fuerzas intermoleculares finitas, la expansión de una isotérma para $P \to 0$ produce un incremento en U ya que las moléculas se apartan en contra de las fuerzas de atracción intermolecular. La expansión hacia $P = 0$ ($V = \infty$) reduce estas fuerzas a cero, exactamente como en un gas ideal y, por lo tanto, en cualquier temperatura,

$$\lim_{P\to 0} U = U^{ig} \qquad \text{y} \qquad \lim_{P\to 0} U^R = 0$$

De la definición de entalpía,

$$\lim_{P\to 0} H^R = \lim_{P\to 0} U^R + \lim_{P\to 0} (PV^R)$$

Ya que ambos términos a la derecha son cero, $\lim\limits_{P\to 0} H^R = 0$ para cualquier temperatura.

Para la energía de Gibbs, por la ecuación (6.37):

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP \qquad (T \text{ constante})$$

Para un gas ideal, $V = V^{ig} = RT/P$, y esto nos lleva a:

$$d\left(\frac{G^{ig}}{RT}\right) = \frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante})$$

La integración desde $P = 0$ hasta la presión P nos da:

$$\frac{G^{ig}}{RT} = \left(\frac{G^{ig}}{RT}\right)_{P=0} + \int_0^P \frac{dP}{P} = \left(\frac{G^{ig}}{RT}\right)_{P=0} + \ln P + \infty \qquad (T \text{ constante})$$

Para valores finitos de G^{ig}/RT para $P > 0$, debemos tener $\lim\limits_{P\to 0} (G^{ig} / RT) = -\infty$. Debido a que esto también es verdad para G se concluye que

$$\lim_{P\to 0} \frac{G^R}{RT} = \lim_{P\to 0} \frac{G}{RT} - \lim_{P\to 0} \frac{G^{ig}}{RT} = \infty - \infty$$

De esta forma, G^R/RT (y por supuesto G^R) es como V^R, indeterminado en el límite a medida que $P \to 0$. Sin embargo, en este caso no existen medios experimentales para encontrar el valor límite. No obstante, no existen razones para suponer que sea cero y, por lo tanto, para considerarlo finito como en el caso de $\lim_{P\to 0} V^R$, y en general distinto de cero.

La ecuación (6.44) proporciona una oportunidad para un análisis adicional. Si se escribe para el caso límite de $P = 0$:

$$\left(\frac{H^R}{RT^2}\right)_{P=0} = -\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P=0}$$

Como ya se mostró, H^R ($P = 0$) = 0 y por consiguiente la derivada anterior es cero. Como resultado,

$$\left(\frac{G^R}{RT}\right)_{P=0} = J$$

donde J es una constante independiente de T.

Entalpía y entropía de propiedades residuales

Cuando la ecuación (6.41) se aplica a la entalpía y a la entropía se escribe:

$$H = H^{ig} + H^R \qquad\qquad S = S^{ig} + S^R$$

De este modo, H y S surgen de las propiedades del gas ideal y de las propiedades residuales por suma simple. Las expresiones generales para H^{ig} y S^{ig} se encuentran mediante la integración de las ecuaciones (6.23) y (6.24) desde un estado de gas ideal con las condiciones de referencia T_0 y P_0 hasta el estado de gas ideal a T y P:[3]

$$H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T} C_P^{ig}\, dT \qquad\qquad S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^{T} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Sustituyendo en las ecuaciones precedentes se obtiene:

$$H = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T} C_P^{ig}\, dT + H^R \tag{6.50}$$

$$S = S_0^{ig} + \int_{T_0}^{T} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \tag{6.51}$$

Recuérdese (secciones 4.1 y 5.5) que para propósitos de cálculo las integrales en las ecuaciones (6.50) y (6.51) se representan por:

$$\int_{T_0}^{T} C_P^{ig}\, dT = R \times \mathsf{ICPH(T0,T;A,B,C,D)}$$

$$\int_{T_0}^{T} C_P^{ig} \frac{dT}{T} = R \times \mathsf{ICPS(T0,T;A,B,C,D)}$$

Las ecuaciones (6.50) y (6.51) tienen formas alternativas cuando las integrales se sustituyen por términos equivalentes, que incluyen las capacidades térmicas medias que se estudiaron en las secciones 4.1 y 5.5:

$$H = H_0^{ig} + \langle C_P^{ig} \rangle_H (T - T_0) + H^R \tag{6.52}$$

$$S = S_0^{ig} + \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \tag{6.53}$$

En las ecuaciones (6.50) a (6.53), H^R y S^R se conocen por las ecuaciones (6.46) y (6.48). De nueva cuenta, para propósitos de cómputo, las capacidades caloríficas medias se representan por:

$$\langle C_P^{ig} \rangle_H = R \times \mathsf{MCPH(T0,T;A,B,C,D)}$$

$$\langle C_P^{ig} \rangle_S = R \times \mathsf{MCPS(T0,T;A,B,C,D)}$$

Las aplicaciones de la termodinámica sólo requieren *diferencias* de la entalpía y de la entropía. Por lo tanto las condiciones en el estado de referencia T_0 y P_0 se seleccionan por conveniencia, y los valores de H_0^{ig} y S_0^{ig} se asignan de manera arbitraria. La única información necesaria para la aplicación de las ecuaciones (6.52) y (6.53) son las capacidades caloríficas del gas ideal y PVT. Una vez que se conocen V, H y S para las condiciones de T y P que se especifiquen, las otras propiedades termodinámicas surgen de las ecuaciones que las definen.

[3] Las propiedades termodinámicas para compuestos orgánicos en el estado de gas ideal están dadas por M. Frenkel, G. J. Kabo, K. N. Marsh, G. N. Roganov y R. C. Wilhoit, *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Thermodynamics Research Center, Texas A & M Univ. System, College Station, Texas, 1994.

Ahora es evidente el verdadero mérito de las ecuaciones para los gases ideales. Son importantes porque proporcionan una base conveniente para el cálculo de las propiedades del gas real.

Las propiedades residuales tienen validez para gases y líquidos. Sin embargo, cuando las ecuaciones (6.50) y (6.51) se emplean en gases tienen la ventaja de que los términos H^R y S^R, que contienen todos los cálculos complejos, son *residuales* y generalmente pequeños. Tienen el atributo de corregir a los términos principales, H^{ig} y S^{ig}. En los líquidos, esta ventaja se pierde en gran parte, ya que H^R y S^R deben incluir grandes cambios en la entalpía y la entropía debido a la vaporización. Los cambios en la propiedad de los líquidos por lo general se calculan mediante las formas integradas de las ecuaciones (6.28) y (6.29), como se muestra en el ejemplo 6.1.

Ejemplo 6.3

Calcule la entalpía y entropía del vapor saturado del isobutano a 360 K a partir de la siguiente información:

1. La tabla 6.1 proporciona la información del factor de compresibilidad (valores de Z) para el vapor del isobutano.
2. La presión de vapor del isobutano a 360 K es de 15.41 bar.
3. Considere H_0^{ig} = 18 115.0 J mol^{-1} y S_0^{ig} = 295.976 J mol^{-1} K^{-1} para el estado de referencia de un gas ideal a 300 K y 1 bar. [Estos valores están de acuerdo con las bases adoptadas por R. D. Goodwin y W. M. Haynes, Nat. Bur. Stand. (Estados Unidos), Nota técnica 1051, 1982.]
4. La capacidad calorífica del gas ideal del vapor del isobutano a las temperaturas de interés es:

$$C_P^{ig}/R = 1.7765 + 33.037 \times 10^{-3}T \qquad (T/\,\mathrm{K})$$

Tabla 6.1: Factores de compresibilidad Z para el isobutano

P/bar	340 K	350 K	360 K	370 K	380 K
0.10	0.99700	0.99719	0.99737	0.99753	0.99767
0.50	0.98745	0.98830	0.98907	0.98977	0.99040
2	0.95895	0.96206	0.96483	0.96730	0.96953
4	0.92422	0.93069	0.93635	0.94132	0.94574
6	0.88742	0.89816	0.90734	0.91529	0.92223
8	0.84575	0.86218	0.87586	0.88745	0.89743
10	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87061
12	......	0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14	......	......	0.75506	0.78531	0.80923
15.41	......	......	0.71727		

Solución 6.3

Para calcular H^R y S^R a 360 K y 15.41 bar mediante la aplicación de las ecuaciones (6.46) y (6.48), se requiere de la evaluación de dos integrales:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} \qquad\qquad \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P}$$

La integración gráfica requiere graficas simples de $(\partial Z/\partial T)_P/P$ y $(Z-1)/P$ en función de P. Los valores de $(Z-1)/P$ se encuentran de la información del factor de compresibilidad a 360 K. La cantidad $(\partial Z/\partial T)_P/P$ requiere la evaluación de la derivada parcial $(\partial Z/\partial T)_P$, que se conoce de la pendiente de una gráfica de Z en función de T a presión constante. Con este fin, se trazan gráficas por separado de Z en función de T para cada presión a la que se conoce la información del factor de compresibilidad, y se determina una pendiente a 360 K para cada curva (por ejemplo, mediante la construcción de una línea tangente a 360 K). La información para la construcción de los gráficos requeridos se muestra en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Valores de los integrados que se requieren en el ejemplo 6.3
Los valores entre paréntesis se obtuvieron mediante extrapolación.

P/bar	$[(\partial Z/\partial T)_P/P] \times 10^4$/K^{-1} bar^{-1}	$[-(Z-1)/P] \times 10^2$/bar^{-1}
0	(1.780)	(2.590)
0.10	1.700	2.470
0.50	1.514	2.186
2	1.293	1.759
4	1.290	1.591
6	1.395	1.544
8	1.560	1.552
10	1.777	1.592
12	2.073	1.658
14	2.432	1.750
15.41	(2.720)	(1.835)

Los valores de las dos integrales son:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{P} = 26.37 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1} \qquad\qquad \int_0^P (Z-1)\frac{dP}{P} = -0.2596$$

Por la ecuación (6.46), $$\frac{H^R}{RT} = -(360)(26.37 \times 10^{-4}) = -0.9493$$

Por la ecuación (6.48), $$\frac{S^R}{R} = -0.9493 - (-0.2596) = -0.6897$$

Para $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1},

$$H^R = (-0.9493)(8.314)(360) = -2\,841.3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S^R = (-0.6897)(8.314) = -5.734 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Los valores de las integrales en las ecuaciones (6.50) y (6.51) son:

$$8.314 \times \text{ICPH(300,360;1.7765,33.037E-3,0.0,0.0)} = 6\,324.8 \text{ J mol}^{-1}$$

$$8.314 \times \text{ICPS(300,360;1.7765,33.037E-3,0.0,0.0)} = 19.174 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La sustitución de los valores numéricos en las ecuaciones (6.50) y (6.51) nos da:

$$H = 18\,115.0 + 6\,324.8 - 2\,841.3 = 21\,598.5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S = 295.976 + 19.174 - 8.314 \ln 15.41 - 5.734 = 286.676 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Aunque los cálculos sólo se han realizado para un estado, con la información adecuada es posible evaluar las entalpías y entropías para cualquier número de estados. Después de completar un conjunto de cálculos, no existe un acuerdo irrevocable con respecto a los valores que inicialmente se asignan a H_0^{ig} y S_0^{ig}. La escala de valores para la entalpía o entropía se recorre al agregar una constante a todos los valores. De esta manera se asignan valores arbitrarios a H y S para un estado en particular, a fin de contar con las escalas convenientes para uno u otro propósito.

El cálculo exacto de las propiedades termodinámicas es una tarea exigente, y rara vez es requerida por un ingeniero. No obstante, los ingenieros hacen uso práctico de las propiedades termodinámicas, y la comprensión de los métodos usados para su cálculo conduce a reconocer cierta incertidumbre asociada con cada valor de la propiedad. En parte, la inexactitud se deriva del error experimental en la información, que con frecuencia son incompletos y se deben ampliar por interpolación y extrapolación. Además, aun cuando se disponga de información *PVT* confiable, hay una pérdida de exactitud cada vez que se realiza el proceso de diferenciación que se requiere en el cálculo de las derivadas de las propiedades. Por esto, se requiere información con un procedimiento extremo de exactitud para producir valores de entalpía y entropía adecuados para cálculos técnicos.

6.3 LAS PROPIEDADES RESIDUALES A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO

Una alternativa atractiva para la evaluación numérica de las integrales de las ecuaciones (6.46) y (6.48) es su evaluación analítica mediante las ecuaciones de estado. Esto requiere una ecuación que pueda resolverse en forma directa para Z (o V) como una función de P para T constante. Se dice que esa ecuación de estado debe ser *explícita en volumen*, y el único ejemplo que se presenta en el capítulo 3 es la expansión virial en P. Las otras ecuaciones de estado son *explícitas en presión*; es decir, pueden ser resueltas para Z (o P) como una función de V para T constante. No son adecuadas para usarse de manera directa con las ecuaciones (6.46) y (6.48). La expansión virial en V y todas las ecuaciones de estado cúbicas son explícitas en presión,[4] y su uso para la evaluación de las propiedades residuales requiere la reformulación de las ecuaciones (6.46), (6.48) y

---

[4] La ecuación del gas ideal es explícita tanto en presión como en volumen.

(6.49). A continuación se tratará el cálculo de las propiedades residuales para gases y vapores utilizando las ecuaciones de estado viriales y cúbicas.

Propiedades residuales de las ecuaciones de estado viriales

La ecuación (3.38), la ecuación virial de dos términos, da $Z - 1 = BP/RT$. La sustitución en la ecuación (6.49) la reduce a:

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{BP}{RT} \tag{6.54}$$

Por la ecuación (6.44), $$\frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = -T\left(\frac{P}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\frac{dB}{dT} - \frac{B}{T^2}\right)$$

o

$$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R}\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right) \tag{6.55}$$

Sustituyendo las ecuaciones (6.54) y (6.55) en la ecuación (6.47) se obtiene:

$$\frac{S^R}{R} = -\frac{P}{R}\frac{dB}{dT} \tag{6.56}$$

La evaluación de las entalpías y entropías residuales mediante las ecuaciones (6.55) y (6.56) es directa para los valores conocidos de T, P y de la composición, con tal de que se cuente con la información suficiente para evaluar B y dB/dT. El intervalo de aplicación de estas ecuaciones es el mismo que para la ecuación (3.38), como se analizó en la sección 3.4.

Las ecuaciones (6.46), (6.48) y (6.49) son incompatibles con las ecuaciones de estado explícitas en presión, y se deben transformar para hacer de V (o de la densidad molar ρ) la variable de integración. En las aplicaciones, ρ es una variable más conveniente que V, y la ecuación $PV = ZRT$ se escribe en la forma alternativa,

$$P = Z\rho RT \tag{6.57}$$

Con la diferenciación se obtiene: $dP = RT(Z\,d\rho + \rho\,dZ)$ (T constante)

En combinación con la ecuación (6.57), esta ecuación se modifica como:

$$\frac{dP}{P} = \frac{d\rho}{\rho} + \frac{dZ}{Z} \qquad (T \text{ constante})$$

Al hacer la sustitución para dP/P, la ecuación (6.49) se convierte en:

$$\boxed{\frac{G^R}{RT} = \int_0^{\rho}(Z-1)\frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 - \ln Z} \tag{6.58}$$

donde la integral se evalúa a T constante. Observe también que $\rho \to 0$ cuando $P \to 0$.

Cuando se resuelve el término final de la ecuación (6.42) y se sustituye por V^R mediante la ecuación (6.40) se tiene:

$$\frac{H^R}{RT^2}dT = (Z-1)\frac{dP}{P} - d\left(\frac{G^R}{RT}\right)$$

Al dividir entre dT y restringir a ρ constante se obtiene:

$$\frac{H^R}{RT^2} = \frac{Z-1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho - \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_\rho$$

Diferenciando la ecuación (6.57) se obtiene la primera derivada de la derecha, y la diferenciación de la ecuación (6.58) proporciona la segunda. La sustitución conduce a:

$$\boxed{\frac{H^R}{RT} = -T\int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1} \tag{6.59}$$

La entropía residual se encuentra de la ecuación (6.47):

$$\boxed{\frac{S^R}{R} = \ln Z - T\int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} - \int_0^\rho (Z-1)\frac{d\rho}{\rho}} \tag{6.60}$$

La ecuación virial de tres términos es la ecuación de estado explícita en la presión más simple:

$$Z - 1 = B\rho + C\rho^2 \tag{3.40}$$

Sustituyendo en las ecuaciones (6.58) a (6.60) se llega a:

$$\frac{G^R}{RT} = 2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^2 - \ln Z \tag{6.61}$$

$$\frac{H^R}{RT} = T\left[\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT}\right)\rho + \left(\frac{C}{T} - \frac{1}{2}\frac{dC}{dT}\right)\rho^2\right] \tag{6.62}$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln Z - T\left[\left(\frac{B}{T} + \frac{dB}{dT}\right)\rho + \frac{1}{2}\left(\frac{C}{T} + \frac{dC}{dT}\right)\rho^2\right] \tag{6.63}$$

La aplicación de estas ecuaciones, que es útil para gases hasta presiones moderadas, requiere información para los segundos y terceros coeficientes viriales.

Propiedades residuales por medio de las ecuaciones de estado cúbicas

Los resultados de cierta generalidad surgen de la aplicación de la ecuación cúbica de estado genérica:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \tag{3.42}$$

Las derivadas con esta ecuación son mucho más convenientes cuando se modifican para presentar a Z con densidad ρ como la variable independiente. Por lo tanto, la ecuación (3.42) se divide entre ρRT y se sustituye $V = 1/\rho$. Con q conocida por la ecuación (3.51), el resultado después de cierta reducción algebraica es:

$$Z = \frac{1}{1-\rho b} - q\frac{\rho b}{(1+\epsilon\rho b)(1+\sigma\rho b)}$$

Las dos cantidades necesarias para la evaluación de las integrales en las ecuaciones (6.58) a (6.60), $Z - 1$ y $(\partial Z/\partial T)_\rho$ se encuentran fácilmente a partir de esta ecuación:

$$Z - 1 = \frac{\rho b}{1 - \rho b} - q\frac{\rho b}{(1 + \epsilon\rho b)(1 + \sigma\rho b)} \tag{6.64}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = -\left(\frac{dq}{dT}\right)\frac{\rho b}{(1 + \epsilon\rho b)(1 + \sigma\rho b)}$$

Las integrales de las ecuaciones (6.58) a (6.60) ahora se evalúan como sigue:

$$\int_0^\rho (Z - 1)\frac{d\rho}{\rho} = \int_0^\rho \frac{\rho b}{1 - \rho b}\frac{d(\rho b)}{\rho b} - q\int_0^\rho \frac{d(\rho b)}{(1 + \epsilon\rho b)(1 + \sigma\rho b)}$$

$$\int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dq}{dT}\int_0^\rho \frac{d(\rho b)}{(1 + \epsilon\rho b)(1 + \sigma\rho b)}$$

Estas dos ecuaciones se simplifican a:

$$\int_0^\rho (Z - 1)\frac{d\rho}{\rho} = -\ln(1 - \rho b) - qI \qquad \int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dq}{dT}I$$

donde por definición, $$I \equiv \int_0^\rho \frac{d(\rho b)}{(1 + \epsilon\rho b)(1 + \sigma\rho b)} \qquad (T \text{ constante})$$

La ecuación de estado genérica presenta dos casos para la evaluación de esta integral:

Caso I: $\epsilon \neq \sigma$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon}\ln\left(\frac{1 + \sigma\rho b}{1 + \epsilon\rho b}\right) \tag{6.65a}$$

La aplicación de ésta y las ecuaciones consecutivas es más simple cuando se elimina ρ a favor de Z. Por la ecuación (3.50) y de la definición de Z:

$$\beta \equiv \frac{bP}{RT} \qquad Z \equiv \frac{P}{\rho RT} \qquad \text{de donde} \qquad \frac{\beta}{Z} = \rho b$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon}\ln\left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta}\right) \tag{6.65b}$$

Caso II: $\epsilon = \sigma$

$$I = \frac{\rho b}{1 + \epsilon\rho b} = \frac{\beta}{Z + \epsilon\beta}$$

La ecuación de van der Waals es la única que se considera en este caso cuando se aplica el caso II, y ésta se reduce a $I = \beta/Z$.

Con la evaluación de las integrales, las ecuaciones (6.58) a (6.60) se reducen a:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(1 - \rho b)Z - qI \tag{6.66a}$$

o

$$\boxed{\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI} \tag{6.66b}$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + T\left(\frac{dq}{dT}\right)I = Z - 1 + T_r\left(\frac{dq}{dT_r}\right)I$$

y

$$\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \left(q + T_r\frac{dq}{dT_r}\right)I$$

La cantidad $T_r(dq/dT_r)$ fácilmente se encuentra de la ecuación (3.54):

$$T_r\frac{dq}{dT_r} = \left[\frac{d\ln\alpha(T_r)}{d\ln T_r} - 1\right]q$$

Sustituyendo esta cantidad en las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\boxed{\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d\ln\alpha(T_r)}{d\ln T_r} - 1\right]qI} \tag{6.67}$$

$$\boxed{\frac{S^R}{R} = \ln(Z - \beta) + \frac{d\ln\alpha(T_r)}{d\ln T_r}qI} \tag{6.68}$$

Antes del uso de estas ecuaciones se debe encontrar Z al resolver la ecuación (3.52) para una fase vapor, o la ecuación (3.56) para una fase líquida.

Ejemplo 6.4

Encuentre los valores para la entalpía residual H^R y la entropía residual S^R para el gas *n*-butano a 500 K y 50 bar, de acuerdo con lo indicado por la ecuación de Redlich/Kwong.

Solución 6.4

Para las condiciones que se especifican:

$$T_r = \frac{500}{425.1} = 1.176 \qquad\qquad P_r = \frac{50}{37.96} = 1.317$$

De la ecuación (3.53), con Ω para la ecuación de Redlich/Kwong de la tabla 3.1,

$$\beta = \Omega\frac{P_r}{T_r} = \frac{(0.08664)(1.317)}{1.176} = 0.09703$$

Con los valores para Ψ y Ω, y con la expresión $\alpha(T_r) = T_r^{-1/2}$ de la tabla 3.1, la ecuación (3.54) produce:

$$q = \frac{\Psi\,\alpha(T_r)}{\Omega\,T_r} = \frac{0.42748}{(0.08664)(1.176)^{1.5}} = 3.8689$$

Al sustituir β, q, $\epsilon = 0$ y $\sigma = 1$ en la ecuación (3.52), ésta se reduce a:

$$Z = 1 + 0.09703 - (3.8689)(0.09703)\frac{Z - 0.09703}{Z(Z + 0.09703)}$$

La solución de esta ecuación es $Z = 0.6850$. Por lo tanto:

$$I = \ln \frac{Z + \beta}{Z} = 0.13247$$

Con $\ln \alpha(Tr) = - -\frac{1}{2} \ln T_r$, $d \ln \alpha(T_r)/d \ln T_r = -\frac{1}{2}$. En tal caso las ecuaciones (6.67) y (6.68) se convierten en:

$$\frac{H^R}{RT} = 0.6850 - 1 + (-0.5 - 1)(3.8689)(0.13247) = -1.0838$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln(0.6850 - 0.09703) - (0.5)(3.8689)(0.13247) = -0.78735$$

De donde,

$$H^R = (8.314)(500)(-1.0838) = -4\,505 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S^R = (8.314)(-0.78735) = -6.546 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Estos resultados se comparan con otros cálculos de la tabla 6.3.

Tabla 6.3: Valores para Z, H^R y S^R para el n-butano a 500 K y 50 bar

Método	Z	H^R/J mol^{-1}	S^R/J mol^{-1}K^{-1}
Ecuación vdW	0.6608	−3 937	−5.424
Ecuación RK	0.6850	−4 505	−6.546
Ecuación SRK	0.7222	−4 824	−7.413
Ecuación PR	0.6907	−4 988	−7.426
Lee/Kesler†	0.6988	−4 966	−7.632
Handbook (Manual técnico)‡	0.7060	−4 760	−7.170

† Descrito en la sección 6.7.

‡ Valores provenientes de las cifras de la tabla 2-240, páginas 2-223, *Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, Don Green (editor), McGraw-Hill, Nueva York, 1997.

6.4 SISTEMAS DE DOS FASES

Las curvas mostradas en el diagrama PT de la figura 3.1 representan las fronteras de fase para una sustancia pura. Siempre que se cruza una de estas curvas ocurre una transición de fase a temperatura y presión constantes, y en

consecuencia, los valores molares o específicos de las propiedades termodinámicas extensivas cambian repentinamente. Así, el volumen específico o molar de un líquido saturado es muy diferente al volumen específico o molar del vapor saturado a las mismas T y P. Esto también es cierto para la energía interna, la entalpía y la entropía. La excepción es la energía molar o específica de Gibbs, que para una sustancia pura no cambia durante una transición de fase como en la fusión, la vaporización o la sublimación. Considere un líquido puro en equilibrio, con su vapor en un montaje pistón/cilindro a temperatura T y la correspondiente presión de vapor P^{sat}. Cuando una cantidad diferencial de un líquido se evapora a temperatura y presión constantes, la ecuación (6.6) que se aplica al proceso se reduce a $d(nG) = 0$. Ya que el número de moles n es constante, $dG = 0$, y esto requiere que la energía de Gibbs molar (o específica) del vapor sea idéntica a la del líquido. De forma más general, para dos fases α y β de una especie pura que coexisten en equilibrio,

$$G^{\alpha} = G^{\beta} \tag{6.69}$$

donde G^{α} y G^{β} son las energías de Gibbs específicas o molares de cada fase.

La ecuación de Clapeyron, introducida por primera vez en la sección 4.2, resulta de esta igualdad. Si la temperatura de un sistema de dos fases se modifica, en consecuencia, la presión también debe cambiar de acuerdo con la relación entre la presión de vapor y la temperatura si las dos fases continúan coexistiendo en equilibrio. Ya que la ecuación (6.69) se aplica en todas las partes de este cambio,

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta}$$

Sustituyendo las expresiones para dG^{α} y dG^{β} que se proporcionan por la ecuación (6.10), se obtiene:

$$V^{\alpha}\, dP^{\text{sat}} - S^{\alpha}\, dT = V^{\beta}\, dP^{\text{sat}} - S^{\beta}\, dT$$

la cual, después de reordenarla, se convierte en:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}}$$

El cambio de entropía $\Delta S^{\alpha\beta}$ y el cambio de volumen $\Delta V^{\alpha\beta}$ son los cambios que ocurren cuando una cantidad unitaria de una especie química pura se transfiere de una fase α a otra fase β a la temperatura y presión de equilibrio. Al integrar la ecuación (6.8) para este cambio se obtiene el calor latente de transición de fase:

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T\,\Delta S^{\alpha\beta} \tag{6.70}$$

Así, $\Delta S^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta}/T$ y sustituyendo en la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\,\Delta V^{\alpha\beta}} \tag{6.71}$$

la cual es la ecuación de Clapeyron.

Para el caso particularmente importante de la transición de fase del líquido l a vapor v, la ecuación (6.71) se escribe como

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\,\Delta V^{lv}} \tag{6.72}$$

Pero $$\Delta V^{lv} = \frac{RT}{P^{\text{sat}}}\Delta Z^{lv}$$

donde ΔZ^{lv} es el cambio del factor de compresibilidad de vaporización. Después de un reacomodo, la combinación de las últimas dos ecuaciones nos da:

$$\frac{d\ln P^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{RT^2\Delta Z^{lv}} \tag{6.73}$$

o $$\frac{d\ln P^{\text{sat}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{lv}}{R\Delta Z^{lv}} \tag{6.74}$$

Las ecuaciones (6.72) a (6.74) son equivalentes, es decir, son formas exactas de la ecuación de Clapeyron para la vaporización de especies puras.

Ejemplo 6.5

La ecuación de Clapeyron para la vaporización se simplifica al introducir aproximaciones razonables, es decir, que la fase vapor es un gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable en comparación con el volumen molar del vapor. ¿Cómo alteran estas suposiciones a la ecuación de Clapeyron?

Solución 6.5

Las suposiciones hechas se expresan por:

$$\Delta V^{lv} = V^v = \frac{RT}{P^{\text{sat}}} \qquad \text{o} \qquad \Delta Z^{lv} = 1$$

La ecuación (6.74) produce: $$\Delta H^{lv} = -R\frac{d\ln P^{\text{sat}}}{d(1/T)}$$

Esta ecuación aproximada, conocida como la ecuación de Clausius/Clapeyron, relaciona directamente el calor latente de vaporización con la curva de la presión de vapor. De manera específica, muestra que ΔH^{lv} es proporcional a la pendiente de una grafica del ln P^{sat} en función de $1/T$. Tales gráficas de la información experimental producen líneas para muchas sustancias que son casi rectas. Según la ecuación de Clausius/Clapeyron, esto da a entender que ΔH^{lv} es casi constante e independiente de T. Sin embargo, esto no es verdad, ya que ΔH^{lv} disminuye de manera monótona al aumentar la temperatura del punto triple al punto crítico, donde se convierte en cero. Las suposiciones en las que se apoya la ecuación de Clausius/Clapeyron sólo tienen una validez aproximada a presiones bajas.

Dependencia de la presión de vapor de los líquidos con la temperatura

La ecuación de Clapeyron es una relación termodinámica exacta, que proporciona una conexión vital entre las propiedades de diferentes fases. Cuando se aplica al cálculo del calor latente de vaporización, su uso presupone el conocimiento de la relación de la presión de vapor en función de la temperatura. Dado que la termodinámica no impone modelo alguno de comportamiento material, en general o para especies en particular, tales relaciones son empíricas. Como se observa en el ejemplo 6.5, una gráfica de ln P^{sat} en función de $1/T$ por lo general produce una línea que es casi recta:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \tag{6.75}$$

donde A y B son las constantes para una especie determinada. Esta ecuación proporciona una aproximación burda de la relación de la presión del vapor para todo el intervalo de temperatura, desde el punto triple al punto crítico. Por otra parte, proporciona una excelente base para la interpolación entre valores de T espaciados razonablemente.

La ecuación de Antoine, que es más conveniente para uso general, tiene la forma:

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \tag{6.76}$$

La principal ventaja de esta ecuación es que los valores de las constantes A, B y C están disponibles para una gran cantidad de especies.[5] Cada conjunto de constantes es válido para un intervalo determinado de temperaturas y no se debe utilizar fuera de ese intervalo. Los valores de las constantes de Antoine para sustancias seleccionadas se proporcionan en la tabla B.2 del apéndice B.

La representación exacta de la información de la presión de vapor sobre un amplio intervalo de temperaturas requiere de una ecuación más compleja. La ecuación de Wagner es una de las mejores opciones disponibles; ésta expresa la presión de vapor reducida en función de la temperatura reducida:

$$\ln P_r^{sat} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \tag{6.77}$$

donde $$\tau \equiv 1 - T_r$$

y A, B, C y D son constantes. Los valores de las constantes para esta ecuación o para la (6.76) son conocidas por Reid, Prausnitz y Poling[6] para muchas especies.

Correlaciones de estados correspondientes para presión de vapor

Se tienen disponibles diversas correlaciones de estados correspondientes para la presión de vapor de líquidos no polares y no asociados. Una de las más simples es la de Lee y Kesler.[7] Es una correlación del tipo Pitzer de la forma:

$$\ln P_r^{sat}(T_r) = \ln P_r^0(T_r) + \omega \ln P_r^1(T_r) \tag{6.78}$$

[5] S. Ohe, *Computer Aided Data Book of Vapor Pressure*, Data Book Publishing Co., Tokio, 1976; T. Boublik, V. Fried y E. Hala, *The Vapor Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1984.

[6] R. C. Reid, J. M. Prausnitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4a. ed., Apéndice A, McGraw-Hill, 1987.

[7] B. I. Lee y M. G. Kesler, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 510-527, 1975.

donde
$$\ln P_r^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \qquad (6.79)$$

$$\ln P_r^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \qquad (6.80)$$

Lee y Kesler recomiendan que el valor de ω empleado en la ecuación (6.78) se encuentre de la *correlación* al requerir que reproduzca el punto de ebullición normal. En otras palabras, para una sustancia particular, ω se determina a partir de:

$$\omega = \frac{\ln P_{r_n}^{\text{sat}} - \ln P_r^0(T_{r_n})}{\ln P_r^1(T_{r_n})} \qquad (6.81)$$

donde T_{r_n} es el punto de ebullición normal reducido y $P_{r_n}^{\text{sat}}$ es la presión de vapor reducida, que corresponde a 1 atmósfera estándar (1.01325 bar).

Ejemplo 6.6

Determine la presión de vapor (en kPa) para el *n*-hexano líquido a 0, 30, 60 y 90 °C:

a) Con las constantes del apéndice B.2. *b*) De la correlación de Lee/Kesler para P_r^{sat}.

Solución 6.6

a) Con las constantes del apéndice B.2, la ecuación de Antoine para el *n*-hexano es:

$$\ln P^{\text{sat}}/\text{kPa} = 13.8193 - \frac{2\,696.04}{t/°\text{C} + 224.317}$$

La sustitución de las temperaturas nos lleva a los valores de P^{sat} que se encuentran bajo el encabezado "Antoine" en la tabla que se muestra a continuación. Se toman en cuenta porque son equivalentes a buenos valores experimentales.

b) Primero se determina ω de la correlación de Lee/Kesler, para el punto de ebullición normal del *n*-hexano (tabla B.1):

$$T_{r_n} = \frac{341.9}{507.6} = 0.6736 \qquad \text{y} \qquad P_{r_n}^{\text{sat}} = \frac{1.01325}{30.25} = 0.03350$$

En tal caso, la aplicación de la ecuación (6.81) proporciona el valor de ω para su uso con la correlación de Lee/Kesler: $\omega = 0.298$. Con este valor, la correlación produce los valores de P^{sat} que se muestran en la siguiente tabla. La diferencia promedio de los valores de Antoine es de aproximadamente 1.5%.

t/°C	P^{sat}/kPa (Antoine)	P^{sat}/kPa (Lee/Kesler)	t/°C	P^{sat}/kPa (Antoine)	P^{sat}/kPa (Lee/Kesler)
0	6.052	5.835	30	24.98	24.49
60	76.46	76.12	90	189.0	190.0

Sistemas de dos fases líquido/vapor

Cuando un sistema se compone de fases líquido y vapor saturados que coexisten en equilibrio, el valor total de cualquier propiedad extensiva del sistema de dos fases es la suma de las propiedades totales de las fases. Esta relación para el volumen se escribe:

$$nV = n^l V^l + n^v V^v$$

donde V es el volumen molar para un sistema que contiene un número total de moles $n = n^l + n^v$. Al dividir entre n se obtiene:

$$V = x^l V^l + x^v V^v$$

donde x^l y x^v representan fracciones de masa del sistema total, que son líquido y vapor. Entonces $x^l = 1 - x^v$,

$$V = (1 - x^v)V^l + x^v V^v$$

En esta ecuación las propiedades V, V^l y V^v son los valores molares o por unidad de masa. La fracción masa o molar del sistema, la cual es vapor x^v, se llama *calidad*. Es posible escribir ecuaciones análogas para otras propiedades termodinámicas extensivas. Todas estas relaciones se representan por la ecuación genérica:

$$M = (1 - x^v)M^l + x^v M^v \tag{6.82a}$$

donde M representa V, U, H, S, etc. Una forma alternativa que ocasionalmente es útil:

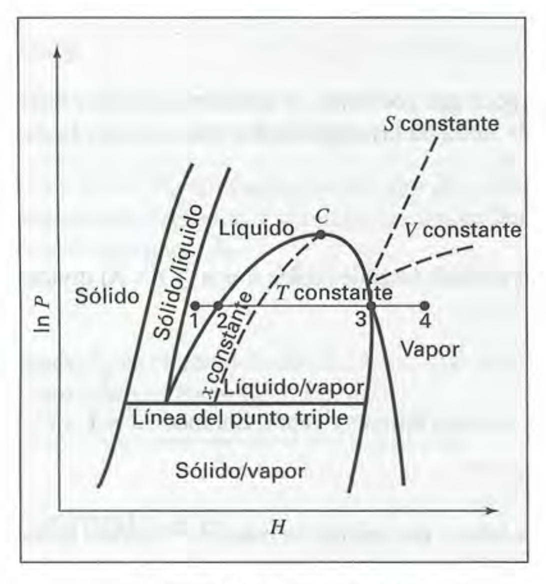
$$M = M^l + x^v \Delta M^{lv} \tag{6.82b}$$

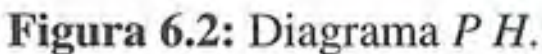
6.5 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

Un diagrama termodinámico es una gráfica que representa un conjunto de propiedades para una sustancia en particular, por ejemplo, T, P, V, H y S. Los diagramas más comunes son: TS, PH (por lo general ln P en función de H) y HS (llamado *diagrama de Mollier*). Los señalamientos se refieren a las variables elegidas para las coordenadas. Existen otros diagramas, pero raras veces son utilizados.

En las figuras 6.2 a 6.4 se muestran las características generales de los tres diagramas más comunes. Aunque se apoyan en la información para el agua, su carácter general es parecido para todas las sustancias. Los estados de dos fases, los cuales se representan por líneas en el diagrama PT de la figura 3.1, se encuentran sobre *áreas* en estos diagramas, y el punto triple de la figura 3.1 se convierte en una *línea*. Las líneas de calidad constante en la región de líquido/vapor, suministran directamente los valores de la propiedad de dos fases. El punto crítico se identifica por la letra C, y la curva continua que pasa a través del mismo representa los estados del líquido saturado (a la izquierda de C) y del vapor saturado (a la derecha de C). El diagrama de Mollier (figura 6.4) por lo general no incluye información del volumen. En la región del vapor o del gas aparecen las líneas de temperatura y de *sobrecalentamiento* constantes. El concepto de sobrecalentamiento se utiliza para señalar la diferencia entre la presente temperatura y la de saturación a la misma presión. Los diagramas termodinámicos incluidos en este libro son: el diagrama PH para el metano, el tetrafluoroetano en el apéndice G y el diagrama de Mollier para el vapor que está en el interior de la contraportada del libro.

Las trayectorias de los procesos se trazan fácilmente en los diagramas termodinámicos. Por ejemplo, una caldera en una central eléctrica de vapor tiene agua líquida como alimentación a una temperatura por




Figura 6.2: Diagrama *P H*.

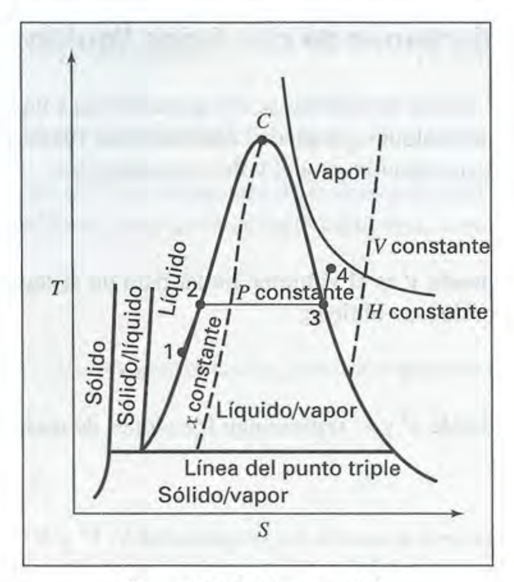


Figura 6.3: Diagrama *T S*.

debajo de su punto de ebullición, y vapor sobrecalentado como producto. De este modo, el agua se calienta a *P* constante hasta su temperatura de saturación (línea 1–2 de las figuras 6.2 y 6.3), se vaporiza a *T* y *P* constantes (línea 2-3) y se sobrecalienta a *P* constante (línea 3-4). En un diagrama *P H* (figura 6.2) todo el proceso se representa por una línea horizontal que corresponde a la presión de la caldera. El mismo proceso se muestra en el diagrama *T S* de la figura 6.3. Dado que la compresibilidad de un líquido es baja a temperaturas menores a T_c, las propiedades de la fase líquida presentan cambios muy lentos con respecto a la presión. Por eso, en este diagrama las líneas de *P* constante para la región líquida están muy cercanas entre sí, y la línea 1–2 casi coincide con la curva del líquido saturado. La trayectoria isentrópica del fluido en una turbina o compresor adiabático reversible se representa tanto en un diagrama *T S* como en un diagrama *H S* (de Mollier), por una línea vertical desde la presión inicial hasta la presión final.

6.6 TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

En muchos casos las propiedades termodinámicas se reportan en forma tabular. Esto tiene la ventaja de que la información se presenta de una manera más exacta que en los diagramas, pero se crea la necesidad de una interpolación.

En el apéndice F se presentan las tablas termodinámicas para el vapor saturado del punto de congelación normal al punto crítico, y para el vapor sobrecalentado sobre un intervalo de presión sustancial, tanto en unidades SI como en el sistema inglés. Los valores se proporcionan en intervalos bastante cercanos, en los cuales la interpolación lineal es satisfactoria.[8] La primera tabla para cada sistema de unidades presenta las propiedades de equilibrio de líquido y vapor saturados a incrementos uniformes de temperatura. Se asignan valores arbitrarios de cero a la entalpía y a la entropía para el estado de líquido saturado en el punto triple. La segunda tabla es para la región del gas y proporciona las propiedades del vapor sobrecalentado a temperaturas

[8] Los procedimientos para llevar a cabo la interpolación lineal se muestran al principio del apéndice F.

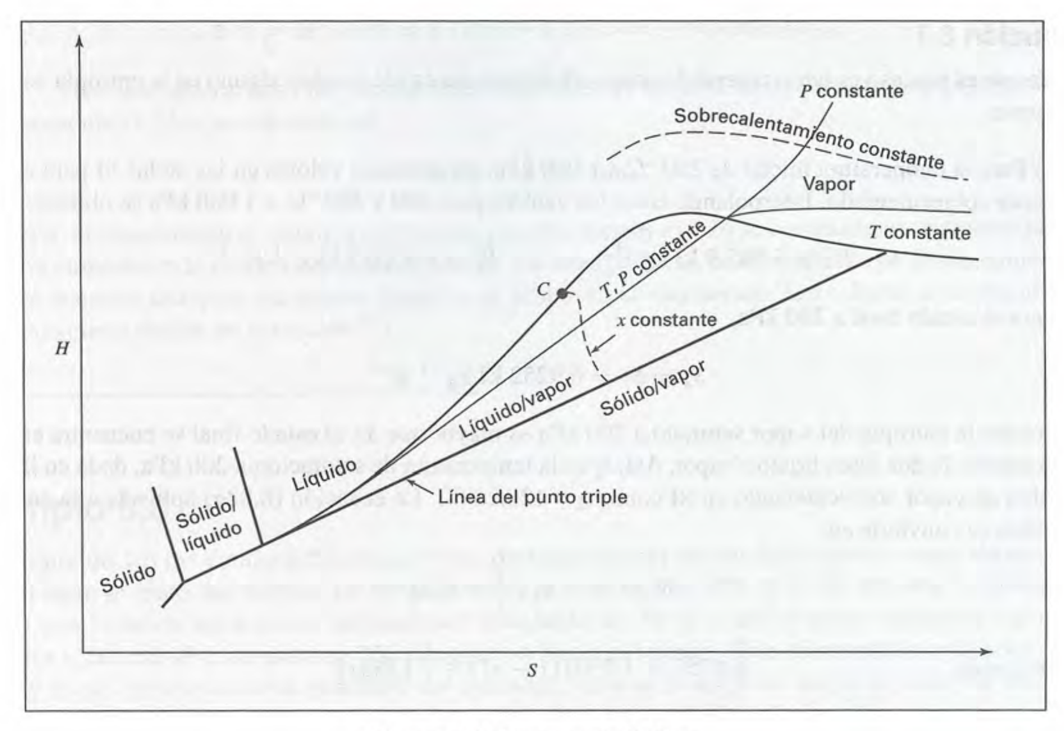


Figura 6.4: Diagrama de Mollier.

superiores a la temperatura de saturación para una presión determinada. El volumen (V), la energía interna (U), la entalpía (H) y la entropía (S) están tabulados como funciones de la presión para diferentes temperaturas. Las tablas de vapor (del agua) son la compilación más minuciosa de las propiedades de un material. Sin embargo, las tablas están disponibles para otra cantidad de sustancias.[9]

Ejemplo 6.7

Vapor sobrecalentado originalmente a P_1 y T_1 se expande a través de una tobera a una presión de descarga P_2. Si se supone que el proceso es reversible y adiabático, determine el estado del vapor a la salida de la tobera y ΔH para las condiciones siguientes:

a) $P_1 = 1\,000$ kPa, $t_1 = 250$ °C, y $P_2 = 200$ kPa.

b) $P_1 = 150$(psia), $t_1 = 500$(°F), y $P_2 = 50$(psia).

[9] La información para muchas sustancias químicas comunes están dados en R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. edición, sección 2, McGraw-Hill, Nueva York, 1996. También se sugiere consultar a N. B. Vargaftik, *Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases*, 2a. ed., Hemisphere Publishing Corp., Washington, DC, 1975. La información para los refrigerantes se encuentran en *ASHRAE Handbook: Fundamentals.* American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1993.

Solución 6.7

Ya que el proceso es tanto reversible como adiabático, no existe cambio alguno en la entropía del vapor.

a) Para la temperatura inicial de 250 °C a 1 000 kPa, no aparecen valores en las tablas SI para el vapor sobrecalentado. Interpolando entre los valores para 240 y 260 °C, a 1 000 kPa se obtiene:

$$H_1 = 2\,942.9 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad S_1 = 6.9252 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para el estado final a 200 kPa,

$$S_2 = S_1 = 6.9252 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Porque la entropía del vapor saturado a 200 kPa es mayor que S_2, el estado final se encuentra en la región de dos fases líquido/vapor. Así, t_2 es la temperatura de saturación a 200 kPa, dada en la tabla de vapor sobrecalentado en SI como $t_2 = 120.23$ °C. La ecuación (6.82*a*) aplicada a la entropía se convierte en:

$$S_2 = (1 - x_2^v)S_2^l + x_2^v S_2^v$$

De donde,

$$6.9252 = 1.5301(1 - x_2^v) + 7.1268x_2^v$$

donde los valores 1.5301 y 7.1268 son los valores de la entropía para el vapor líquido y el saturado a 200 kPa, resolviendo

$$x_2^v = 0.9640$$

Al tomar como base la unidad de masa, la mezcla es 96.40% vapor y 3.60% líquido. Su entalpía se obtiene al aplicar la ecuación (6.82*a*):

$$H_2 = (0.0360)(504.7) + (0.9640)(2\,706.3) = 2\,627.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Al final,

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 2\,627.0 - 2\,942.9 = -315.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

b) Para el estado inicial a 150(psia) y 500(°F), los datos de la tabla F.4 para el vapor sobrecalentado en unidades del sistema inglés proporcionan:

$$H_1 = 1\,274.3 \text{ (Btu)(lb}_\text{m})^{-1} \qquad S_1 = 1.6602\text{(Btu)(lb}_\text{m})^{-1}\text{(R)}^{-1}$$

En el estado final a 50(psia),

$$S_2 = S_1 = 1.6602\text{(Btu)(lb}_\text{m})^{-1}\text{(R)}^{-1}$$

Al examinar la tabla F.4 se muestra que S_2 es mayor que la entropía del vapor saturado a 50(psia). Por lo tanto, el estado final se encuentra en la región de sobrecalentamiento. De la interpolación de la entropía a 50(psia) se obtiene:

$$t_2 = 283.28(°\text{F}) \qquad H_2 = 1\,175.3 \text{ (Btu)(lb}_\text{m})^{-1}$$

y $$\Delta H = H_2 - H_1 = 1\,175.3 - 1\,274.3 = -99.0(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$$

Para una tobera, bajo las suposiciones indicadas, el balance energético de flujo uniforme, ecuación (2.32a), se convierte en:

$$\Delta H + \frac{1}{2}\Delta u^2 = 0$$

Así, la disminución de entalpía encontrada para los incisos *a*) y *b*) se compensa exactamente por un aumento en la energía cinética del líquido. En otras palabras, la velocidad de un fluido aumenta mientras atraviesa una tobera, lo que es su propósito acostumbrado. Las toberas serán tratadas con cierto detalle en la sección 7.1.

Ejemplo 6.8

Un tanque de 1.5 m^3 contiene 500 kilogramos de agua líquida en equilibrio con el vapor de agua pura, el cual llena el resto del tanque. La temperatura y la presión son 100 °C y 101.33 kPa, respectivamente. De una línea de agua a una temperatura constante de 70 °C y una presión constante ligeramente superior a 101.33 kPa, se extraen 750 kilogramos hacia el tanque. Si la temperatura y la presión en el tanque no se modifican como resultado del proceso, ¿cuánta energía en forma de calor se debe transferir al tanque?

Solución 6.8

Se elige al tanque como volumen de control. Al no haber trabajo, es posible despreciar los efectos de las energías cinética y potencial. Debido a eso, la ecuación (2.29) se escribe:

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\dot{m}' = \dot{Q}$$

donde la prima señala el estado de la corriente de entrada. El balance de masa, $\dot{m}' = dm_{\text{tanque}}/dt$, es posible combinarse con el balance de energía para obtener:

$$\frac{d(mU)_{\text{tanque}}}{dt} - H'\frac{dm_{\text{tanque}}}{dt} = \dot{Q}$$

Multiplicando por dt e integrando al mismo tiempo (con H' constante) se obtiene:

$$Q = \Delta(mU)_{\text{tanque}} - H'\Delta m_{\text{tanque}}$$

La definición de la entalpía se aplica a todo el contenido del tanque para obtener:

$$\Delta(mU)_{\text{tanque}} = \Delta(mH)_{\text{tanque}} - \Delta(PmV)_{\text{tanque}}$$

Ya que el volumen total del tanque mV y P son constantes, $\Delta(PmV)_{\text{tanque}} = 0$. En tal caso, con $\Delta(mH)_{\text{tanque}} = (m_2H_2)_{\text{tanque}} - (m_1H_1)_{\text{tanque}}$, las dos ecuaciones anteriores se combinan para obtener:

$$Q = (m_2H_2)_{\text{tanque}} - (m_1H_1)_{\text{tanque}} - H'\Delta m_{\text{tanque}} \qquad (A)$$

donde Δm_{tanque} representa los 750 kg de agua extraídos hacia el tanque, y los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones en el tanque al principio y al final del proceso. Al término del proceso, el tanque aún contiene líquido y vapor saturados en equilibrio a 100 °C y 101.33 kPa. Por lo tanto, m_1H_1 y m_2H_2 cada uno se constituye de dos términos, uno para la fase líquida y otro para la fase vapor.

La solución numérica utiliza las entalpías siguientes tomadas de las tablas de vapor:

$$H' = 293.0 \text{ kJ kg}^{-1}\text{; líquido saturado a 70 °C}$$
$$H^l_{\text{tanque}} = 419.1 \text{ kJ kg}^{-1}\text{; líquido saturado a 100 °C}$$
$$H^v_{\text{tanque}} = 2\,676.0 \text{ kJ kg}^{-1}\text{; líquido saturado a 100 °C}$$

El volumen de vapor en el tanque inicialmente es de 1.5 m^3, menos el volumen ocupado por los 500 kg de agua líquida. Así,

$$m_1^v = \frac{1.5 - (500)(0.001044)}{1.673} = 0.772 \text{ kg}$$

donde 0.001044 y 1.673 m^3 kg^{-1} son los volúmenes específicos del líquido y vapor saturados, respectivamente, a 100 °C a partir de las tablas del vapor. Por lo tanto,

$$(m_1H_1)_{\text{tanque}} = m_1^l H_1^l + m_1^v H_1^v = 500(419.1) + 0.772(2{,}676.0) = 211\,616 \text{ kJ}$$

Al final del proceso, las masas del líquido y del vapor se determinan por un balance de masa y el hecho de que el volumen del tanque aún es de 1.5 m^3:

$$m_2 = 500 + 0.772 + 750 = m_2^v + m_2^l$$

$$1.5 = 1.673m_2^v + 0.001044m_2^l$$

De donde,

$$m_2^l = 1\,250.65 \text{ kg} \qquad \text{y} \qquad m_2^v = 0.116 \text{ kg}$$

Enseguida, con $H_2^l = H_1^l$ y $H_2^v = H_1^v$,

$$(m_2H_2)_{\text{tanque}} = (1\,250.65)(419.1) + (0.116)(2\,676.0) = 524\,458 \text{ kJ}$$

Sustituyendo los valores apropiados en la ecuación para *(A)* se obtiene:

$$Q = 524\,458 - 211\,616 - (750)(293.0) = 93\,092 \text{ kJ}$$

6.7 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA LA EVALUACIÓN DE UNA PROPIEDAD PARA GASES

De las dos clases de información que son necesarias para la evaluación de las propiedades termodinámicas, información de las capacidades caloríficas y *PVT*, los últimos son los que faltan con más frecuencia. Por fortuna, los métodos generalizados, desarrollados en la sección 3.6 para el factor de compresibilidad, también se aplican a las propiedades residuales.

Las ecuaciones (6.46) y (6.48) se colocan en forma generalizada mediante la sustitución de las relaciones:

$$P = P_c P_r \qquad T = T_c T_r$$

$$dP = P_c\, dP_r \qquad dT = T_c\, dT_r$$

Las ecuaciones resultantes son:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \tag{6.83}$$

$$\frac{S^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (Z-1)\frac{dP_r}{P_r} \tag{6.84}$$

Los términos en el lado derecho de estas ecuaciones dependen sólo del límite superior P_r de las integrales y de la temperatura reducida a la que se evalúan. Así, los valores de H^R/RT_c y S^R/R se pueden determinar de una vez por todas a cualquier temperatura y presión reducidas a partir de la información del factor de compresibilidad generalizado.

La correlación para Z se apoya en la ecuación (3.57):

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

Derivando se obtiene:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}$$

Sustituyendo Z y $(\partial Z/\partial T_r)P_r$ en las ecuaciones (6.83) y (6.84) se obtiene:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \omega T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

$$\frac{S^R}{R} = -\int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^0 - 1\right] \frac{dP_r}{P_r} - \omega \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^1\right] \frac{dP_r}{P_r}$$

Las primeras integrales del lado derecho de estas dos ecuaciones se evalúan en forma numérica o gráfica para diferentes valores de T_r y P_r, a partir de la información para Z^0 conocida en las tablas E.1 y E.3; en tanto, las integrales que siguen de ω en cada ecuación se evalúan en forma similar a partir de la información de Z^1 conocidos en las tablas E.2 y E.4. En forma alterna, su evaluación es posible apoyarla en una ecuación de estado (sección 6.3); Lee y Kesler usaron una forma modificada de la ecuación de estado de Benedict/Webb/Rubin para extender su correlación generalizada a propiedades residuales.

Si los primeros términos en el lado derecho de las ecuaciones anteriores (incluyendo el signo menos) se representan por $(H^R)^0/RT_c$ y $(S^R)^0/R$ y si los términos que siguen de ω, junto con los signos menos que los preceden, se representan mediante $(H^R)^1/RT_c$ y $(S^R)^1/R$, por lo tanto:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \tag{6.85}$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \tag{6.86}$$

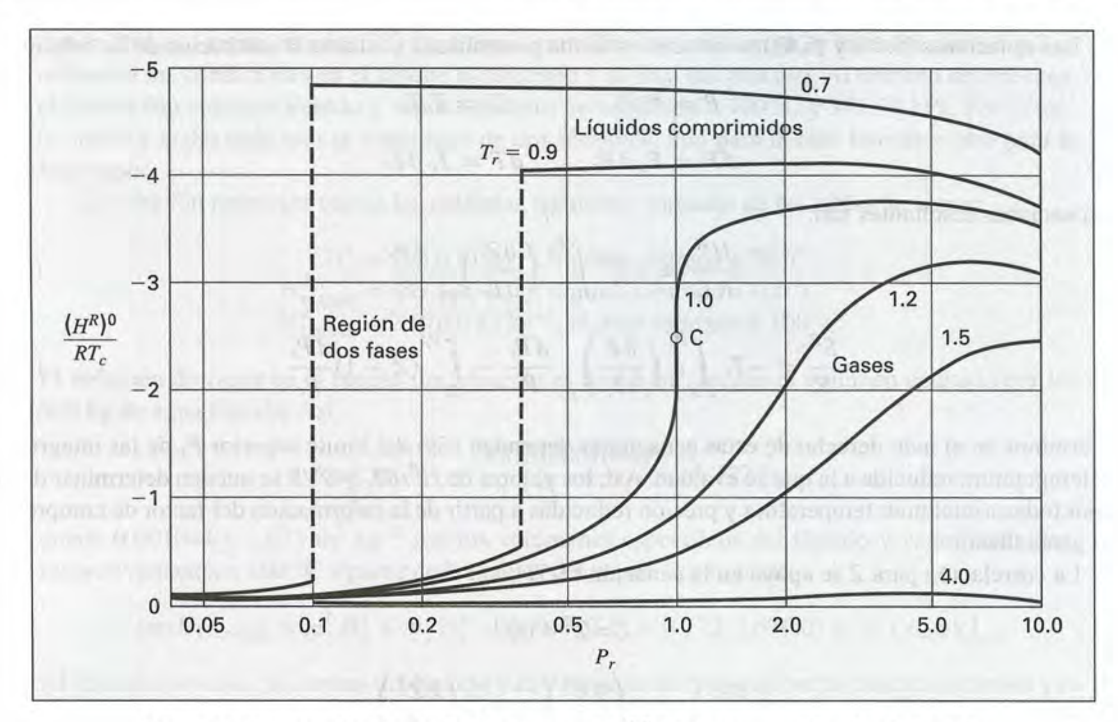


Figura 6.5: La correlación de Lee/Kesler para $(H^R)^0/RT_c$ como una función de T_r y P_r.

Los valores calculados de las cantidades $(H^R)^0/RT_c$, $(H^R)^1/RT_c$,$(S^R)^0/R$ y $(SR)^1/R$, como los determinan Lee y Kesler, se conocen como funciones de T_r y P_r en las tablas E.5 a E.12. Estos valores, junto con las ecuaciones (6.85) y (6.86), permiten calcular las entropías y las entalpías residuales de acuerdo al principio de estados correspondientes de tres parámetros como lo desarrollaron Lee y Kesler (sección 3.6). Los valores calculados de Z, H^R y S^R para el n-butano a 500 K y 50 bar, basados en las correlaciones de Lee/Kesler, se incluyen en la tabla 6.3.

Sólo se usan las tablas E.5 y E.6 para $(H^R)^0/RT_c$ y las tablas E.9 y E.10 para $(S^R)^0/R$, las correlaciones de estados correspondientes de dos parámetros que proporcionan de manera rápida, cálculos en forma burda de las propiedades residuales. La naturaleza de estas correlaciones se indica en la figura 6.5, que muestra una gráfica de $(H^R)^0/RT_c$ en función de P_r para seis isotermas.

Como ocurre con la correlación generalizada del factor de compresibilidad, la complejidad de las funciones $(H^R)^0/RT_c$, $(H^R)^1/RT_c$, $(S^R)^0/R$ y $(S^R)^1/R$ impide su representación general mediante ecuaciones simples. Sin embargo, la correlación generalizada del segundo coeficiente virial forma la base de correlaciones analíticas de las propiedades residuales a presiones bajas. Recordando las ecuaciones (3.62) y (3.63):

$$\hat{B} = \frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

Las cantidades $\hat{B}$, B^0 y B^1 únicamente son funciones de la temperatura. Por lo tanto,

$$\frac{d\hat{B}}{dT_r} = \frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}$$

Las ecuaciones (6.55) y (6.56) es posible rescribirlas como:

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r\left(\hat{B} - T_r\frac{d\hat{B}}{dT_r}\right) \qquad \frac{S^R}{R} = -P_r\frac{d\hat{B}}{dT_r}$$

Al combinar cada una de estas ecuaciones con las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r\left[B^0 - T_r\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\left(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r}\right)\right] \tag{6.87}$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right) \tag{6.88}$$

La dependencia de B^0 y B^1 de la temperatura reducida conocida mediante las ecuaciones (3.65) y (3.66). Las derivadas de estas ecuaciones proporcionan las expresiones para dB^0/dT_r y dB^1/dT_r. De esta manera, las ecuaciones necesarias para la aplicación de las ecuaciones (6.87) y (6.88) son:

$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$ (3.65)	$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$ (3.66)
$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$ (6.89)	$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$ (6.90)

La figura 3.14, dibujada específicamente para la correlación del factor de compresibilidad, también se usa como guía de la confiabilidad de las correlaciones de propiedades residuales, que se apoyan en los segundos coeficientes viriales generalizados. Sin embargo, todas las correlaciones de una propiedad residual son menos precisas que las correlaciones del factor de compresibilidad en el que se apoyan y son, por supuesto, menos confiables para moléculas fuertemente polares y asociadas.

Las correlaciones generalizadas para H^R y S^R, junto con las capacidades caloríficas del gas ideal, permiten el cálculo de los valores de la entropía y de la entalpía de gases a cualquier temperatura y presión mediante las ecuaciones (6.50) y (6.51). Para un cambio desde el estado 1 al estado 2, la ecuación (6.50) se escribe para ambos estados:

$$H_2 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_2} C_P^{ig}\,dT + H_2^R \qquad H_1 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_1} C_P^{ig}\,dT + H_1^R$$

El cambio de entalpía del proceso, $\Delta H = H_2 - H_1$, es la diferencia entre estas dos ecuaciones:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig}\,dT + H_2^R - H_1^R \tag{6.91}$$

De manera semejante, mediante la ecuación (6.51),

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig}\frac{dT}{T} - R\ln\frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \tag{6.92}$$

Escritas en forma alternativa, estas ecuaciones nos llevan a:

$$\Delta H = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R \tag{6.93}$$

$$\Delta S = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \tag{6.94}$$

Así como hemos nombrado a las funciones usadas en la evaluación de las integrales en las ecuaciones (6.91) y (6.92), y a las capacidades caloríficas medias en las ecuaciones (6.93) y (6.94), también nombramos a las funciones útiles para la evaluación de H^R y S^R. Las ecuaciones (6.87), (3.65), (6.89), (3.66) y (6.90), en conjunto, proporcionan una función para la evaluación de H^R/RT_c, llamada HRB(TR,PR,OMEGA):

$$\frac{H^R}{RT_c} = \text{HRB(TR,PR,OMEGA)}$$

Por lo tanto, un valor numérico de H^R es representado por:

$$RT_c \times \text{HRB(TR,PR,OMEGA)}$$

De la misma manera, de las ecuaciones (6.88) a (6.90) se proporciona una función para la evaluación de S^R/R, llamada SRB(TR,PR,OMEGA):

$$\frac{S^R}{R} = \text{SRB(TR,PR,OMEGA)}$$

Por lo tanto, un valor numérico de S^R se representa como:

$$R \times \text{SRB(TR,PR,OMEGA)}$$

En el apéndice D se proporcionan los programas de computadora para evaluar estas funciones.

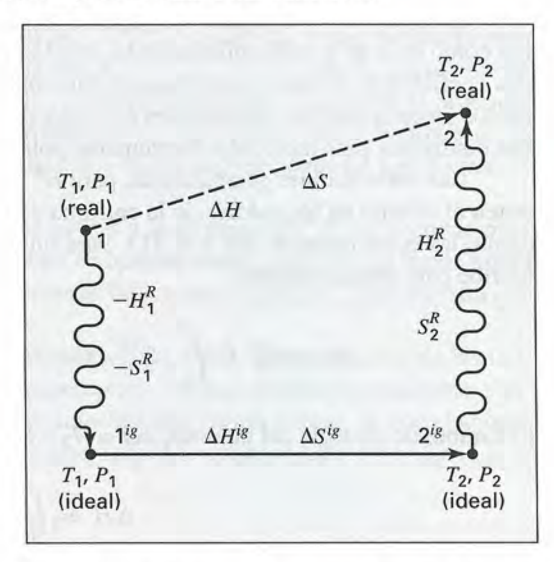


Figura 6.6 Trayectoria de cálculo para los cambios en la propiedad ΔH y ΔS.

Los términos en el lado derecho de las ecuaciones (6.91) a (6.94) se asocian fácilmente con las etapas en una *trayectoria de cálculo* que conduce desde un estado inicial hasta el estado final de un sistema. Así, en la figura 6.6, la trayectoria real del estado 1 al estado 2 (con línea discontinua) se sustituye por la trayectoria de cálculo de tres etapas:

- **Etapa** $1 \rightarrow 1^{ig}$: Un proceso hipotético que transforma un gas real en un gas ideal a T_1 y P_1. Los cambios de entalpía y de entropía para este proceso son:

$$H_1^{ig} - H_1 = -H_1^R \qquad\qquad S_1^{ig} - S_1 = -S_1^R$$

- **Etapa** $1^{ig} \rightarrow 2^{ig}$: Cambios en el estado de gas ideal de (T_1, P_1) a (T_2, P_2). Para este proceso,

$$\Delta H^{ig} = H_2^{ig} - H_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig}\, dT \tag{6.95}$$

$$\Delta S^{ig} = S_2^{ig} - S_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \tag{6.96}$$

- **Etapa** $2^{ig} \rightarrow 2$: Otro proceso hipotético que transforma de nuevo el gas ideal a un gas real a T_2 y P_2. Aquí,

$$H_2 - H_2^{ig} = H_2^R \qquad\qquad S_2 - S_2^{ig} = S_2^R$$

Las ecuaciones (6.91) y (6.92) son resultado de la adición de cambios de entalpía y entropía para las tres etapas.

Ejemplo 6.9

Estime V, U, H y S para vapor de 1-buteno a 200 °C y 70 bar si H y S son iguales a cero para líquido saturado a 0 °C. Suponga que sólo está disponible la información:

$$T_c = 420.0 \text{ K} \qquad P_c = 40.43 \text{ bar} \qquad \omega = 0.191$$

$$T_n = 266.9 \text{ K (punto de ebullición normal)}$$

$$C_P^{ig}/R = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3} T - 9.837 \times 10^{-6} T^2 \qquad (T/\text{K})$$

Solución 6.9

El volumen de vapor de 1-buteno a 200 °C y 70 bar se calcula directamente a partir de la ecuación $V = ZRT/P$, donde Z se conoce por la ecuación (3.57) con valores de Z^0 y Z^1 interpolados de las tablas E.3 y E.4. Para las condiciones reducidas,

$$T_r = \frac{200 + 273.15}{420.0} = 1.127 \qquad P_r = \frac{70}{40.43} = 1.731$$

el factor de compresibilidad y el volumen molar son:

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.485 + (0.191)(0.142) = 0.512$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.512)(83.14)(473.15)}{70} = 287.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

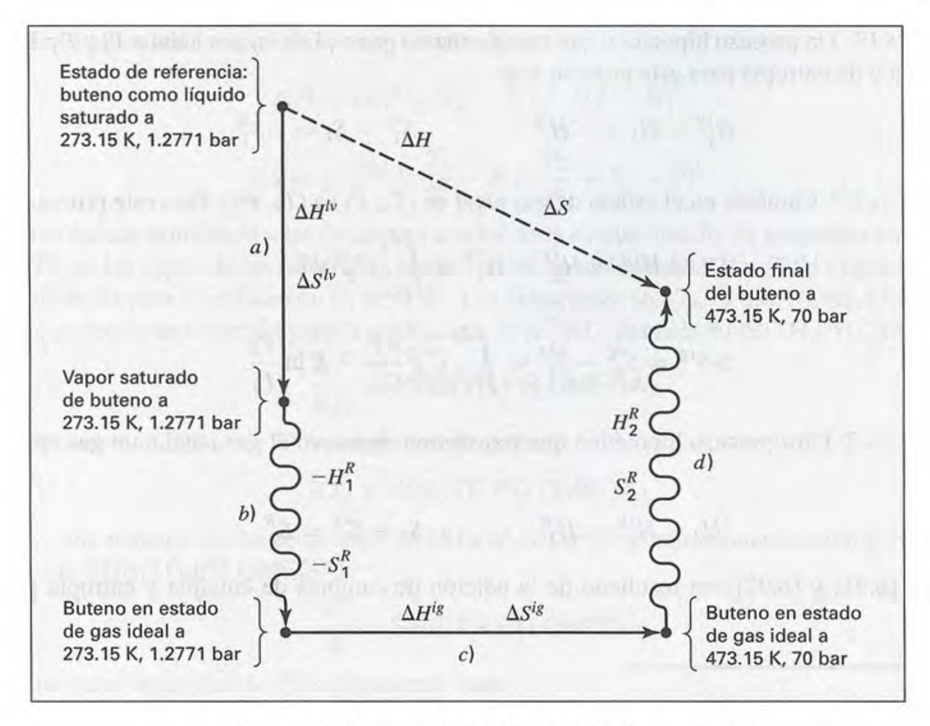


Figura 6.7: Trayectoria de cálculo para el ejemplo 6.9.

Para H y S se usa una trayectoria de cálculo como la de la figura 6.6, conduciendo de un estado inicial de líquido saturado del 1-buteno a 0 °C, donde H y S son cero, al estado final de interés. En este caso se requiere de una etapa de vaporización inicial, lo cual conduce a las cuatro etapas que se muestran en la figura 6.7. Las etapas son:

a) Vaporización a T_1 y $P_1 = P^{sat}$.

b) Transición al estado de gas ideal a (T_1, P_1).

c) Cambio a (T_2, P_2) en el estado de gas ideal.

d) Transición al estado final real a (T_2, P_2).

- **Etapa *a*)**: Vaporización de líquido saturado de 1-buteno a 0 °C. Se debe calcular la presión de vapo, ya que no se proporciona. Un método se apoya en la ecuación:

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} \tag{6.75}$$

La curva de presión de vapor contiene tanto al punto de ebullición normal, para el cual P^{sat} = 1.0133 bar a 266.9 K, como al punto crítico, para el que P^{sat} = 40.43 bar a 420.0 K. Para estos dos puntos,

$$\ln 1.0133 = A - \frac{B}{266.9} \qquad\qquad \ln 40.43 = A - \frac{B}{420.0}$$

De donde, $A = 10.1260 \qquad B = 2\,699.11$

Para 0 °C (273.15 K), $P^{sat} = 1.2771$ bar, un resultado que se usa en las etapas *b*) y *c*). En este caso se requiere el calor latente de vaporización. La ecuación (4.12) proporciona un cálculo para el punto de ebullición normal, donde $T_{r_n} = 266.9/420.0 = 0.636$:

$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}} = \frac{1.092(\ln 40.43 - 1.013)}{0.930 - 0.636} = 9.979$$

De donde, $\Delta H_n^{lv} = (9.979)(8.314)(266.9) = 22\,137 \text{ J mol}^{-1}$

El calor latente a 273.15 K o $T_r = 273.15/420.0 = 0.650$, se conoce por la ecuación (4.13):

$$\frac{\Delta H^{lv}}{\Delta H_n^{lv}} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_n}}\right)^{0.38}$$

o $\Delta H^{lv} = (22\,137)(0.350/0.364)^{0.38} = 21\,810 \text{ J mol}^{-1}$

Mediante la ecuación (6.70),

$$\Delta S^{lv} = \Delta H^{lv}/T = 21\,810/273.15 = 79.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- **Etapa *b*)**: La transformación de vapor saturado de 1-buteno en un gas ideal a las condiciones iniciales (T_1, P_1). Ya que la presión es relativamente baja, los valores de H_1^R y de S_1^R se calculan mediante las ecuaciones (6.87) y (6.88) para las condiciones reducidas, $T_r = 0.650$ y $P_r = 1.2771/40.43 = 0.0316$. El procedimiento de cálculo se representa por medio de:

$$\text{HRB}(0.650,0.0316,0.191) = -0.0985$$

$$\text{SRB}(0.650,0.0316,0.191) = -0.1063$$

De donde, $H_1^R = (-0.0985)(8.314)(420.0) = -344 \text{ J mol}^{-1}$

$$S_1^R = (-0.1063)(8.314) = -0.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Como se indica en la figura 6.7, los cambios en la propiedad para esta etapa son $-H_1^R$ y $-S_1^R$, ya que el cambio es del estado real al estado de gas ideal.

- **Etapa *c*)**: Los cambios en el estado de gas ideal van desde (273.15 K, 1.2771 bar) hasta (473.15 K, 70 bar). En este caso ΔH^{ig} y ΔS^{ig} se conocen por las ecuaciones (6.95) y (6.96), para las cuales (secciones 4.1 y 5.5):

$8.314 \times$ ICPH(273.15,473.15;1.967,31.630E-3,-9.837E-6,0.0)

$= 20\,564 \text{ J mol}^{-1}$

$8.314 \times$ ICPS(273.15,473.15;1.967,31.630E-3,-9.837E-6,0.0)

$= 55.474 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Así, de las ecuaciones (6.95) y (6.96) se obtiene:

$$\Delta H^{ig} = 20\,564 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{ig} = 55.474 - 8.314 \ln \frac{70}{1.2771} = 22.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- **Etapa *d*)**: La transformación de 1-buteno del estado de gas ideal al estado de gas real a T_2 y P_2. Las condiciones reducidas finales son:

$$T_r = 1.127 \qquad P_r = 1.731$$

A presiones altas en esta etapa, H_2^R y S_2^R se encuentran mediante las ecuaciones (6.85) y (6.86), junto con la correlación de Lee/Kesler. Con los valores interpolados de las tablas E.7, E.8, E.11 y E.12, estas ecuaciones nos dan:

$$\frac{H_2^R}{RT_c} = -2.294 + (0.191)(-0.713) = -2.430$$

$$\frac{S_2^R}{R} = -1.566 + (0.191)(-0.726) = -1.705$$

De donde, $$H_2^R = (-2.430)(8.314)(420.0) = -8\,485 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S_2^R = (-1.705)(8.314) = -14.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La suma de los cambios de entalpía y entropía para las cuatro etapas, da los cambios totales para el proceso que conduce desde el estado de referencia inicial (donde H y S son iguales a cero) hasta el estado final:

$$H = \Delta H = 21\,810 - (-344) + 20\,564 - 8\,485 = 34\,233 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S = \Delta S = 79.84 - (-0.88) + 22.18 - 14.18 = 88.72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La energía interna es:

$$U = H - PV = 34\,233 - \frac{(70)(287.8)}{10 \text{ cm}^3 \text{ bar J}^{-1}} = 32\,218 \text{ J mol}^{-1}$$

Estos resultados concuerdan mucho mejor con los valores experimentales que con los que se tendrían al suponer como un gas ideal al 1-buteno.

Extensión a mezclas de gases

Aunque no existe una base teórica para la extensión de correlaciones generalizadas a mezclas, con frecuencia es posible obtener resultados aproximados para las mezclas a partir de los *parámetros seudocríticos* que resultan de simples reglas de mezclado lineales, y de acuerdo con las definiciones:

$\omega \equiv \sum_i y_i \omega_i$ (6.97)	$T_{pc} \equiv \sum_i y_i T_{c_i}$ (6.98)	$P_{pc} \equiv \sum_i y_i P_{c_i}$ (6.99)

Los valores así obtenidos son la ω de mezcla, así como la temperatura y presión seudocríticas, T_{pc} y P_{pc}, que sustituyen a T_c y P_c al definir los *parámetros seudorreducidos*:

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \qquad (6.100)$$

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}} \qquad (6.101)$$

Éstos sustituyen a T_r y P_r para los valores de entrada de las tablas del apéndice E, y conducen a los valores de Z mediante la ecuación (3.57), H^R/RT_{pc} por la ecuación (6.85) y S^R/R por la ecuación (6.86).

Ejemplo 6.10

Estime V, H^R y S^R para una mezcla equimolar de dióxido de carbono(1) y propano(2) a 450 K y 140 bar mediante las correlaciones de Lee/Kesler.

Solución 6.10

Los parámetros seudocríticos se encuentran de las ecuaciones (6.97) a la (6.99) con las constantes críticas obtenidas de la tabla B.1 del apéndice B:

$$\omega = y_1\omega_1 + y_2\omega_2 = (0.5)(0.224) + (0.5)(0.152) = 0.188$$

$$T_{pc} = y_1 T_{c_1} + y_2 T_{c_2} = (0.5)(304.2) + (0.5)(369.8) = 337.0 \text{ K}$$

$$P_{pc} = y_1 P_{c_1} + y_2 P_{c_2} = (0.5)(73.83) + (0.5)(42.48) = 58.15 \text{ bar}$$

De donde,
$$T_{pr} = \frac{450}{337.0} = 1.335 \qquad P_{pr} = \frac{140}{58.15} = 2.41$$

Los valores de Z^0 y Z^1 de las tablas E.3 y E.4 en estas condiciones reducidas son:

$$Z^0 = 0.697 \qquad \text{y} \qquad Z^1 = 0.205$$

Por la ecuación (3.57), $Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.697 + (0.188)(0.205) = 0.736$

De donde,
$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0.736)(83.14)(450)}{140} = 196.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

De modo similar, de las tablas E.7 y E.8, con la sustitución en la ecuación (6.85):

$$\left(\frac{H^R}{RT_{pc}}\right)^0 = -1.730 \qquad \left(\frac{H^R}{RT_{pc}}\right)^1 = -0.169$$

$$\frac{H^R}{RT_{pc}} = -1.730 + (0.188)(-0.169) = -1.762$$

De donde, $$H^R = (8.314)(337.0)(-1.762) = -4\,937 \text{ J mol}^{-1}$$

De las tablas E.11 y E.12 y de la sustitución en la ecuación (6.86),

$$\frac{S^R}{R} = -0.967 + (0.188)(-0.330) = -1.029$$

De donde, $$S^R = (8.314)(-1.029) = -8.56 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

PROBLEMAS

6.1. A partir de la ecuación (6.8), demuestre que las isobaras en la región de vapor de un diagrama de Mollier (*HS*) deben tener una pendiente y una curvatura positivas.

6.2. *a*) Haga uso del hecho de que la ecuación (6.20) es una expresión diferencial exacta y demuestre que:

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P$$

¿Cuál es el resultado al aplicar esta ecuación a un gas ideal?

b) Las capacidades caloríficas C_V y C_P se definen como derivadas de la temperatura con respecto a U y H. Ya que estas propiedades están relacionadas, se espera que también lo estén las capacidades caloríficas. Demuestre que la expresión general que conecta C_P a C_V es:

$$C_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Establezca que la ecuación (*B*) del ejemplo 6.2 es otra forma de esta expresión.

6.3. Si se considera a U como una función de T y de P, la capacidad calorífica "natural" no es ni C_V ni C_P, sino más bien la derivada $(\partial U/\partial T)_P$. Desarrolle las siguientes conexiones entre $(\partial U/\partial T)_P$, C_P y C_V:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_P - \beta PV$$

$$= C_V + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + \frac{\beta}{\kappa}(\beta T - \kappa P)V$$

¿A qué se reducen estas ecuaciones para un gas ideal? ¿Y para un líquido incompresible?

6.4. El comportamiento *PVT* de cierto gas se describe por la ecuación de estado siguiente:

$$P(V - b) = RT$$

donde b es una constante. Si además C_V es constante, demuestre que:

a) U es una función sólo de T.
b) γ = constante.
c) Para un proceso mecánicamente reversible, $P(V - b)^\gamma$ = constante.

6.5. Un fluido puro se describe por la *ecuación de estado canónica*: $G = \Gamma(T) + RT \ln P$, donde $\Gamma\ (T)$ es una función de la temperatura específica de la sustancia. Determine para dicho fluido expresiones semejantes para V, S, H, U, C_P y C_V. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para un modelo importante de comportamiento de la fase gas. ¿Cuál es el modelo?

6.6. Un fluido puro se describe por la *ecuación de estado canónica*: $G = F(T) + KP$, donde $F(T)$ es una función de la temperatura específica de la sustancia y K es una constante específica de la sustancia. Determine para dicho fluido expresiones semejantes para V, S, H, U, C_P y C_V. Estos resultados son consistentes con los obtenidos para un modelo importante que representa el comportamiento de la fase líquida. ¿Cuál es el modelo?

6.7. Calcule el cambio de entalpía y entropía cuando se comprime amoniaco líquido a 270 K desde su presión de saturación de 381 kPa a 1 200 kPa. Para el amoniaco líquido saturado a 270 K, $V^l = 1.551 \times 10^{-3}$ m^3 kg^{-1} y $\beta = 2.095 \times 10^{-3}$ K^{-1}.

6.8. El isobutano líquido es estrangulado por medio de una válvula desde su estado inicial a 360 K y 4 000 kPa hasta una presión final de 2 000 kPa. Calcule el cambio de temperatura y el cambio de entropía del isobutano. El calor específico del isobutano líquido a 360 K es 2.78 J g^{-1} °C^{-1}. Los calculos de V y β es posible obtenerlos de la ecuación (3.72).

6.9. Un kilogramo de agua (V_1 = 1 003 cm^3 kg^{-1}) dentro de un dispositivo pistón/cilindro a 25 °C y 1 bar se comprime mediante un proceso isotérmico, mecánicamente reversible a 1 500 bar. Calcule Q, W, ΔU, ΔH y ΔS sabiendo que $\beta = 250 \times 10^{-6}$ K^{-1} y $\kappa = 45 \times 10^{-6}$ bar^{-1}. Una suposición satisfactoria es que V es constante a este valor de promedio aritmético.

6.10. Se llena un recipiente rígido con agua líquida a 25 °C y 1 bar. Si se le agrega calor hasta que su temperatura alcanza 50 °C, ¿cuál es la presión que se logra? El valor promedio de β entre 25 y 50 °C es 36.2×10^{-5} K^{-1}. El valor de κ a 50 °C y 1 bar es de 4.42×10^{-5} bar^{-1}, y se puede suponer como independiente de P. El volumen específico del agua líquida a 25 °C es de 1.0030 cm^3 g^{-1}.

6.11. Determine las expresiones para G^R, H^R y S^R, que están incluidas en la ecuación virial de tres términos para el volumen, ecuación (3.40).

6.12. Determine las expresiones para G^R, H^R y S^R, que están incluidas en la ecuación de estado de van der Waals, ecuación (3.41).

6.13. Determine las expresiones para G^R, H^R y S^R, que están incluidas en la ecuación de Dieterici:

$$P = \frac{RT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{VRT}\right)$$

En este caso, los parámetros a y b son funciones sólo de la composición.

6.14. Calcule Z, H^R y S^R mediante la ecuación de Redlich/Kwong para cada uno de las sustancias y condiciones siguientes, y compare los resultados con los valores encontrados por medio de las correlaciones generalizadas convenientes:

a) Acetileno a 300 K y 40 bar.
b) Argón a 175 K y 75 bar.
c) Benceno a 575 K y 30 bar.
d) *n*-butano a 500 K y 50 bar.
e) Dióxido de carbono a 325 K y 60 bar.
f) Monóxido de carbono a 175 K y 60 bar.
g) Tetracloruro de carbono a 575 K y 35 bar.
h) Ciclohexano a 650 K y 50 bar.
i) Etileno a 300 K y 35 bar.
j) Sulfuro de hidrógeno a 400 K y 70 bar.
k) Nitrógeno a 150 K y 50 bar.
l) *n*-octano a 575 K y 15 bar.
m) Propano a 375 K y 25 bar.
n) Propileno a 475 K y 75 bar.

6.15. Calcule Z, H^R y S^R mediante la ecuación de Soave/Redlich/Kwong para la sustancia y condiciones conocidas para uno de los incisos del problema 6.14, y compare los resultados con los valores encontrados por medio de las correlaciones generalizadas convenientes.

6.16. Calcule Z, H^R y S^R mediante la ecuación de Peng/Robinson para la sustancia y condiciones dadas para uno de los incisos del problema 6.14, y compare los resultados con los valores encontrados por medio de las correlaciones generalizadas convenientes.

6.17. Estime el cambio de entropía de vaporización del benceno a 50 °C. La presión de vapor del benceno está dada por la ecuación:

$$\ln P^{\text{sat}}/\text{kPa} = 13.8858 - \frac{2{,}788.51}{t/°\text{C} + 220.79}$$

a) Utilice la ecuación (6.72) con un valor calculado de ΔV^{lv}.
b) Use la ecuación de Clausius/Clapeyron empleada en el ejemplo 6.5.

6.18. Considere P_1^{sat} y P_2^{sat} los valores de la presión de vapor de saturación de un líquido puro a las temperaturas absolutas T_1 y T_2. Justifique la fórmula de interpolación siguiente para estimar la presión de vapor P^{sat} a la temperatura intermedia T:

$$\ln P^{\text{sat}} = \ln P_1^{\text{sat}} + \frac{T_2(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} \ln \frac{P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}}}$$

6.19. Suponiendo la validez de la ecuación (6.75), deduzca la *fórmula de Edmister* para la estimación del factor acéntrico:

$$\omega = \frac{3}{7}\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \log P_c - 1$$

donde $\theta \equiv T_n/T_c$, T_n es el punto de ebullición normal, y P_c está en (atm).

6.20. El agua líquida muy pura se puede subenfriar a presión atmosférica hasta temperaturas inferiores a 0 °C. Suponga que 1 kg de agua se enfría como líquido hasta –6 °C. Agregue un cristal pequeño de hielo (masa insignificante) como "semilla" al líquido subenfriado. Si el cambio consecutivo que ocurre es adiabático a presión atmosférica, ¿qué fracción del sistema se congela y cuál es la temperatura final?, ¿a qué es igual ΔS_{total} para el proceso, y cuál es su característica que lo hace irreversible? El calor latente de fusión del agua a 0 °C es 333.4 J g^{-1} y el calor específico del agua líquida subenfriada es 4.226 J g^{-1} $°C^{-1}$.

6.21. El estado de $1(lb_m)$ de vapor cambia de vapor saturado a 20(psia) a vapor sobrecalentado a 50(psia) y 1 000(°F). ¿Cuáles son los cambios de entalpía y entropía del vapor? ¿Cuáles serían los cambios de entalpía y entropía si el vapor fuera un gas ideal?

6.22. Un sistema en dos fases formado por agua líquida y vapor de agua en equilibrio a 8 000 kPa incluye volúmenes iguales de líquido y de vapor. Si el volumen total $V^t = 0.15$ m^3, ¿cuáles son la entalpía total H^t y la entropía total S^t?

6.23. Un recipiente contiene 1 kilogramo de H_2O como líquido y vapor en equilibrio a 1 000 kPa. Si el vapor ocupa 70% del volumen del recipiente, determine H y S para 1 kg de H_2O.

6.24. Un recipiente a presión contiene agua líquida y vapor de agua en equilibrio a 350(°F). La masa total del líquido y del vapor es $3(lb_m)$. Si el volumen del vapor es 50 veces el volumen del líquido, ¿cuál es la entalpía total del contenido del recipiente?

6.25. El vapor húmedo a 230 °C tiene una densidad de 0.025 g cm^{-3}. Determine x, H y S.

6.26. Un recipiente de 0.15 m^3 de volumen contiene vapor saturado de agua a 150 °C, el cual se enfría a 30 °C. Calcule el volumen final y la masa del agua *líquida* en el recipiente.

6.27. Un vapor húmedo a 1 100 kPa se expande a entalpía constante (como en un proceso de estrangulamiento) hasta 101.33 kPa, donde su temperatura es de 105 °C. ¿Cuál es la calidad del vapor en su estado inicial?

6.28. Un vapor a 2 100 kPa y 260 °C se expande a entalpía constante (como en un proceso de estrangulamiento) hasta 125 kPa. ¿Cuál es la temperatura del vapor en su estado final y cuál es su cambio de entropía? ¿Cuáles serían la temperatura final y el cambio de entropía para un gas ideal?

6.29. Un vapor a 300(psia) y 500(°F) se expande a entalpía constante (como en un proceso de estrangulamiento) hasta 20(psia). ¿Cuál es la temperatura del vapor en su estado final y cuál es su cambio de entropía? ¿Cuáles serían la temperatura final y el cambio de entropía para un gas ideal?

6.30. Un vapor sobrecalentado a 500 kPa y 300 °C se expande isentrópicamente hasta 50 kPa. ¿Cuál es su entalpía final?

6.31. ¿Cuál es la fracción molar del vapor de agua en el aire que se satura con agua a 25 °C y 101.33 kPa? ¿A 50 °C y 101.33 kPa?

6.32. Un recipiente rígido contiene 0.014 m^3 de vapor saturado en equilibrio con 0.021 m^3 de agua como líquido saturado a 100 °C. Se transfiere calor al recipiente hasta desaparecer una de las fases y sólo queda una de ellas. ¿Qué fase (líquido o vapor) permanece y cuáles son su temperatura y presión? ¿Cuánto calor se transfiere en el proceso?

6.33. Un recipiente de 0.25 m^3 de capacidad se llena con vapor saturado a 1 500 kPa. Si el recipiente se enfría hasta que se ha condensado 25% del vapor, ¿cuánto calor se transfiere y cuál es la presión final?

6.34. Un recipiente de 2 m^3 de capacidad contiene 0.02 m^3 de agua líquida y 1.98 m^3 de vapor de agua a 101.33 kPa. ¿Cuánto calor se debe agregar al contenido del recipiente de tal modo que el agua líquida se evapore?

6.35. Un recipiente rígido de 0.4 m^3 de capacidad se llena con vapor a 800 kPa y 350 °C. ¿Cuánto calor se debe transferir desde el vapor para llevar su temperatura a 200 °C?

6.36. Una combinación pistón/cilindro contiene un kilogramo de vapor a 800 kPa y 200 °C.

a) Si se somete a una expansión isotérmica, mecánicamente reversible, hasta 150 kPa, ¿cuánto calor se absorbe?
b) Si se le somete a una expansión adiabática, reversible hasta 150 kPa, ¿cuál es su temperatura final y cuánto trabajo se logra?

6.37. Vapor a 2 000 kPa contiene una humedad de 6% y se calienta a presión constante hasta 575 °C. ¿Cuánto calor se requiere por cada kilogramo?

6.38. Vapor a 2 700 kPa con una calidad de 0.90 experimenta una expansión adiabática, reversible en un proceso sin flujo hasta 400 kPa. A continuación se calienta a volumen constante hasta volverse vapor saturado. Determine Q y W para el proceso.

6.39. Se tienen 4 kg de vapor en una combinación pistón/cilindro a 400 kPa y 175 °C, que experimentan una compresión isotérmica, mecánicamente reversible, hasta alcanzar una presión final que lo presente como vapor saturado. Determine Q y W para el proceso.

6.40. El vapor experimenta un cambio desde un estado inicial de 450 °C y 3 000 kPa, hasta su estado final a 140 °C y 235 kPa. Determine ΔH y ΔS:

a) A partir de la información de la tabla de vapor.
b) Mediante las ecuaciones para un gas ideal.
c) Por medio de las correlaciones generalizadas convenientes.

6.41. Una combinación pistón/cilindro que funciona en un ciclo con vapor como fluido de trabajo ejecuta las siguientes etapas:

- El vapor a 550 kPa y 200 °C se calienta a volumen constante hasta alcanzar una presión de 800kPa.

- A continuación se expande de manera adiabática, reversible hasta volver a su temperatura inicial de 200 °C.
- Por último, el vapor se comprime mediante un proceso isotérmico, mecánicamente reversible hasta alcanzar su presión inicial de 550 kPa.

¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

6.42. Una combinación pistón/cilindro que funciona en un ciclo con vapor como fluido de trabajo ejecuta las etapas siguientes:

- El vapor saturado a 300(psia) se calienta a presión constante hasta 900(°F).
- A continuación se expande en forma adiabática y reversible hasta volver a su temperatura inicial de 417.35(°F).
- Por último, el vapor se comprime mediante un proceso isotérmico, mecánicamente reversible hasta regresar a su estado inicial.

¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo?

6.43. El vapor entra en una turbina a 4 000 kPa y 400 °C, se expande de manera adiabática y reversible.

a) ¿Para qué presión de descarga la corriente de salida es vapor saturado?
b) ¿Para qué presión de descarga la corriente de salida es vapor húmedo con una calidad de 0.95?

6.44. Una turbina de vapor que funciona de manera adiabática y reversible, toma vapor sobrecalentado a 2 000 kPa y lo descarga a 50 kPa.

a) ¿Cuál es el sobrecalentamiento mínimo requerido de modo que no se presente humedad en la salida?
b) ¿Cuál es la potencia de salida de la turbina si funciona bajo estas condiciones y la relación de vapor es de 5 kg s^{-1}?

6.45. Al realizar una prueba de funcionamiento a una turbina de vapor se producen los siguientes resultados. Cuando se suministra vapor a la turbina a 1 350 kPa y 375 °C, la salida de la turbina es vapor saturado a 10 kPa. Suponiendo una operación adiabática y que los cambios en las energías cinética y potencial son insignificantes, determine la eficiencia de la turbina, es decir, la relación del trabajo real efectuado por la turbina y el trabajo de una turbina que funciona de manera isentrópica desde las mismas condiciones iniciales hasta la misma presión de salida.

6.46. Una turbina de vapor funciona de manera adiabática con una relación de flujo de vapor de 25 kg s^{-1}. El vapor se alimenta a 1 300 kPa y 400 °C, y se descarga a 40 kPa y 100 °C. Determine la potencia de salida de la turbina y la eficiencia de su operación en comparación con una turbina que funcione de manera adiabática y *reversible* desde la misma condición inicial hasta la misma presión final.

6.47. A partir de la información de la tabla de vapor, calcule los valores para las propiedades residuales V^R, H^R y S^R para el vapor a 225 °C y 1 600 kPa, y compare estos valores con los obtenidos mediante una correlación generalizada conveniente.

6.48. A partir de la información de las tablas de vapor:

a) Calcule los valores para G^l y G^v para el líquido y el vapor saturados a 1 000 kPa. ¿Éstos deben ser iguales?
b) Calcule los valores para $\Delta H^{lv}/T$ y ΔS^{lv} a 1 000 kPa. ¿Deben éstos ser iguales?
c) Encuentre los valores para V^R, H^R y S^R para vapor saturado a 1 000 kPa.
d) Calcule un valor para dP^{sat}/dT a 1 000 kPa y aplique la ecuación de Clapeyron para evaluar ΔS^{lv} a 1 000 kPa. ¿Este resultado concuerda con el valor de la tabla de vapor?

Aplique las correlaciones generalizadas más apropiadas para la evaluación de V^R, H^R y S^R para el vapor saturado a 1 000 kPa. ¿Estos resultados concuerdan con los valores encontrados en *c*)?

6.49. A partir de la información de las tablas de vapor:

a) Calcule los valores para G^l y G^v para el líquido y el vapor saturados a 150(psia). ¿Deben éstos ser iguales?
b) Calcule los valores para $\Delta H^{lv}/T$ y ΔS^{lv} a 150 (psia). ¿Deben ser iguales?
c) Encuentre los valores para V^R, H^R y S^R para el vapor saturado a 150(psia).
d) Calcule un valor para dP^{sat}/dT a 150(psia) y aplique la ecuación de Clapeyron para evaluar ΔS^{lv} a 150(psia). ¿Este resultado concuerda con el valor de la tabla de vapor?

Aplique las correlaciones generalizadas más apropiadas para la evaluación de V^R, H^R y S^R para el vapor saturado a 150(psia). ¿Estos resultados concuerdan con los valores encontrados en *c*)?

6.50. Se comprime gas propano desde 1 bar y 35 °C hasta su estado final a 135 bar y 195 °C. Calcule el volumen molar del propano en el estado final y los cambios de entalpía y entropía para el proceso. En su estado inicial, se puede suponer al propano como gas ideal.

6.51. Gas propano a 70 °C y 101.33 kPa se comprime isotérmicamente hasta 1 500 kPa. Calcule ΔH y ΔS para el proceso mediante las correlaciones generalizadas convenientes.

6.52. Una corriente de gas propano es licuada de manera parcial por medio del estrangulamiento, desde 200 bar y 370 K hasta 1 bar. ¿Qué fracción del gas se licua en este proceso? La presión de vapor de propano está dada por la ecuación (6.77) junto con los parámetros: $A = -6.72219$, $B = 1.33236$, $C = -2.13868$, $D = -1.38551$.

6.53. Calcule el volumen molar, la entalpía y la entropía para el 1,3 butadieno como vapor y líquido saturados a 380 K. La entalpía y la entropía son iguales a cero para el estado de gas ideal a 101.33 kPa y 0 °C. La presión de vapor del butadieno 1,3 a 380 K es 1 919.4 kPa.

6.54. Calcule el volumen molar, la entalpía y la entropía para el *n*-butano como vapor y líquido saturados a 370 K. La entalpía y la entropía son iguales a cero para el estado de gas ideal a 101.33 kPa y 273.15 K. La presión de vapor del *n*-butano a 370 K es de 1 435 kPa.

6.55. La demanda *total* de vapor de una planta en un periodo de una hora es de 6 000 kg, pero la demanda instantánea varía entre 4 000 y hasta 10 000 kg hr^{-1}. Se adapta la operación estable de la caldera a 6 000 kg hr^{-1} mediante la inclusión de un *acumulador*, que en esencia es un tanque que contiene agua líquida saturada, que en su mayor parte "la línea de flotación" entre la caldera y la planta. La

caldera produce vapor saturado a 1 000 kPa y la planta funciona con vapor a 700 kPa. Una válvula de control regula la presión de vapor corriente arriba desde el acumulador, mientras que una segunda válvula de control regula la presión corriente abajo desde el acumulador. Cuando la demanda de vapor es menor que la salida de la caldera, el vapor fluye hacia dentro y se condensa por completo por el líquido que reside en el acumulador; en el proceso, la presión aumenta a valores mayores a 700 kPa. Cuando la demanda de vapor es mayor que la salida de la caldera, el agua en el acumulador se evapora y el vapor fluye al exterior, reduciendo así la presión a valores menores de 1 000 kPa. ¿Qué volumen del acumulador se requiere para este servicio si no debe ocuparse más de 95% de su volumen con líquido?

6.56. Se estrangula gas propileno a 127 °C y 38 bar en un proceso de flujo en estado estacionario hasta 1 bar, donde se puede suponer como gas ideal. Calcule la temperatura final del propileno y su cambio de entropía.

6.57. Se estrangula gas propano a 22 bar y 423 K en un proceso de flujo en estado estacionario hasta 1 bar. Calcule el cambio de entropía del propano originado por este proceso. En su estado final, el propano se puede suponer como un gas ideal.

6.58. Se comprime isotérmicamente gas propano a 100 °C, desde una presión inicial de 1 bar hasta una presión final de 10 bar. Calcule ΔH y ΔS.

6.59. Se comprime sulfuro de hidrógeno gaseoso desde un estado inicial de 400 K y 5 bar hasta un estado final de 600 K y 25 bar. Calcule ΔH y ΔS.

6.60. Se expande bióxido de carbono a entalpía constante (como en un proceso de estrangulamiento) desde 1 600 kPa y 45 °C hasta 101.33 kPa. Calcule ΔS para el proceso.

6.61. Una corriente de gas etileno a 250 °C y 3 800 kPa se expande isentrópicamente en una turbina hasta 120 kPa. Determine la temperatura del gas expandido y el trabajo producido si las propiedades del etileno se calculan mediante:

a) Las ecuaciones para un gas ideal; *b*) las correlaciones generalizadas convenientes.

6.62. Una corriente de gas etano a 220 °C y 30 bar se expande isentrópicamente en una turbina hasta 2.6 bar. Calcule la temperatura del gas expandido y el trabajo producido si las propiedades del etano se calculan mediante:

a) Las ecuaciones para un gas ideal; *b*) las correlaciones generalizadas convenientes.

6.63. Calcule la temperatura final y el trabajo requerido cuando 1 mol de *n*-butano se comprime isentrópicamente en un proceso de flujo uniforme desde 1 bar y 50 °C hasta 7.8 bar.

6.64. Determine la cantidad máxima de trabajo que se puede obtener en un proceso de flujo de 1 kg de vapor a 3 000 kPa y 450 °C, hasta las condiciones de los alrededores de 300 K y 101.33 kPa.

6.65. El agua líquida a 325 K y 8 000 kPa fluye hacia el interior de una caldera a una relación de 10 kg s^{-1} y al vaporizarse produce vapor saturado a 8 000 kPa. ¿Cuál es la fracción máxima del calor agregado al agua en la caldera que sea posible convertir en trabajo dentro de un proceso que produce agua en las condiciones iniciales, si T_σ = 300 K? ¿Qué le sucede al calor restante? ¿Cuál es la rapidez de cambio de la entropía de los alrededores como resultado del proceso productor de trabajo? ¿En el sistema? ¿Total?

6.66. Suponga que el calor agregado al agua en la caldera del problema anterior viene de un horno a una temperatura de 600 °C. ¿Cuál es la rapidez total de la generación de entropía como resultado del proceso de calentamiento? ¿A qué es igual $\dot{W}_{perdido}$?

6.67. Una planta de hielo produce 0.5 kg s^{-1} de hojuelas de hielo a 0 °C, a partir de agua a 20 °C (T_σ) en un proceso continuo. Si el calor latente de fusión del agua es 333.4 kJ kg^{-1} y si la eficiencia termodinámica del proceso es de 32%, ¿cuál es el requerimiento de potencia de la planta?

6.68. Un inventor desarrolló un complicado proceso para tener calor disponible y de manera continua a una temperatura elevada. El vapor saturado a 100 °C es la única fuente de energía. Suponiendo que se dispone de agua de enfriamento abundante a 0 °C como, ¿cuál es el nivel de temperatura máxima en la cual es posible tener una cantidad de calor de 2 000 kJ disponible para cada kilogramo de vapor que circula a través del proceso?

6.69. Dos calderas que funcionan a 200(psia) descargan cantidades iguales de vapor en el conducto principal. El vapor de la primera caldera se sobrecalienta a 420(°F) y el vapor de la segunda es húmedo con una calidad de 96%. Suponiendo un mezclado adiabático y que los cambios en las energías cinética y potencial son insignificantes, ¿cuál es la condición de equilibrio después de mezclarse y cuál es el valor de S_G por cada (lb_m) de descarga de vapor?

6.70. Un tanque rígido de $80(ft)^3$ de capacidad contiene 4 180(lb_m) de agua líquida saturada a 430(°F). Esta cantidad de líquido llena casi por completo el tanque; el pequeño volumen restante es ocupado por el vapor saturado. Dado que se desea un poco más de espacio de vapor en el tanque, se abre una válvula en la tapa de éste, y así el vapor saturado se escapa hacia la atmósfera hasta que la temperatura del tanque cae a 420(°F). Suponiendo que no existe transferencia de calor hacia el contenido del tanque, calcule la masa de vapor que escapó.

6.71. Un tanque de 50 m^3 de capacidad contiene vapor a 4 500 kPa y 400 °C. El vapor se descarga a través de una válvula de desahogo hacia la atmósfera hasta que la presión en el tanque disminuye a 3 500 kPa. Si el proceso de escape es adiabático, determine la temperatura final del vapor en el tanque y la masa de vapor que escape.

6.72. Un tanque de 4 m^3 de capacidad contiene 1 500 kilogramos de agua líquida a 250 °C en equilibrio con su vapor, el cual llena el resto del tanque. Una cantidad de 1 000 kilogramos de agua a 50 °C se bombea hacia el tanque. ¿Cuánto calor se debe agregar durante este proceso si no cambia la temperatura en el tanque?

6.73. Se almacena nitrógeno líquido en tanques de metal de 0.5 m^3 completamente aislados. Considere el proceso de llenar un tanque evacuado, inicialmente a 295 K. Éste se une a una línea que contiene el nitrógeno líquido en su punto normal de ebullición a 77.3 K y una presión de varios bar. En esta condición, su entalpía es –120.8 kJ kg^{-1}. Cuando se abre una válvula en la línea, el nitrógeno fluye hacia el tanque e inicia su evaporación durante el proceso de enfriado del tanque. Si el tanque tiene una masa de 30 kilogramos y el metal tiene una capacidad calorífica específica de 0.43 kJ kg^{-1} K^{-1}, ¿cuánta masa del nitrógeno debe fluir hacia el tanque para apenas enfriarlo a una temperatura tal que el nitrógeno *líquido* se comience a acumular en el tanque? Suponga que el nitrógeno y el tanque siempre están a la misma temperatura. Las propiedades del vapor saturado de nitrógeno a varias temperaturas se proporcionan de la forma siguiente:

T/K	P/bar	V^v/m^3 kg^{-1}	H^v/kJ kg^{-1}
80	1.396	0.1640	78.9
85	2.287	0.1017	82.3
90	3.600	0.06628	85.0
95	5.398	0.04487	86.8
100	7.775	0.03126	87.7
105	10.83	0.02223	87.4
110	14.67	0.01598	85.6

6.74. Un tanque perfectamente aislado de 50 m^3 de capacidad, inicialmente contiene 16 000 kg de agua distribuidos entre las fases líquida y de vapor a 25 °C. Dentro del tanque se admite vapor saturado a 1 500 kPa hasta que la presión alcance los 800 kPa. ¿Cuánta masa de vapor se agrega?

6.75. Un tanque aislado evacuado de 1.75 m^3 de capacidad se conecta a una línea que contiene vapor a 400 kPa y 240 °C. Fluye vapor hacia el tanque hasta que su presión es de 400 kPa. Suponiendo que no existe flujo de calor desde el vapor hacia el tanque, trace las gráficas que muestren la masa del vapor en el tanque y su temperatura como una función de la presión en el tanque.

6.76. Un tanque de 2 m^3 contiene inicialmente una mezcla de vapor y agua líquida saturados a 3 000 kPa. De la masa total, 10% es vapor. El agua líquida saturada abandona el tanque a través de una válvula hasta que la masa total en el tanque es 40% de la masa total inicial. Si durante el proceso la temperatura de la mezcla contenida en el tanque se mantiene constante, ¿cuánto calor se transfiere?

6.77. Una corriente de agua a 85 °C, que fluye a una relación de 5 kg s^{-1} es formada al mezclar agua a 24 °C con vapor saturado a 400 kPa. Suponiendo una operación adiabática, ¿cuál es la relación de alimentación de vapor con respecto al agua líquida del mezclador?

6.78. En un precalentador se rocía agua líquida a 3 100 kPa y 50 °C dentro de una corriente de vapor sobrecalentado a 3 000 kPa y 375 °C, en una cantidad tal que al final sólo fluye una corriente de vapor saturado a 2 900 kPa desde el precalentador, y a razón de 15 kg s^{-1}. Suponiendo una operación adiabática, ¿cuál es la rapidez de flujo de masa de agua? ¿Cuál es el valor de $\dot{S}_G$ para el proceso? ¿Cuál es la característica irreversible del proceso?

6.79. El vapor sobrecalentado a 700 kPa y 280 °C que fluye en una relación de 50 kg s^{-1} se mezcla con agua líquida a 40 °C a fin de producir vapor a 700 kPa y 200 °C. Suponiendo una operación adiabática, ¿cuál es la rapidez con la que se suministra agua al mezclador? ¿Cuál es el valor de $\dot{S}_G$ para el proceso? ¿Cuál es la característica irreversible del proceso?

6.80. Una corriente de aire a 12 bar y 900 K se mezcla con otra corriente de aire a 2 bar y 400 K con 2.5 veces la relación de flujo de masa. Si este proceso fue realizado de manera adiabática y reversible, ¿cuáles serán la temperatura y la presión de la corriente de aire resultante? Suponga que el aire es un gas ideal $C_P = (7/2)R$.

6.81. Un gas caliente de nitrógeno a 750(°F) y a presión atmosférica fluye hacia una caldera de calor residual en relación de $40(\text{lb}_\text{m})(\text{s})^{-1}$, y transfiere calor al agua que hierve a 1(atm). El agua suministrada a la caldera es un líquido saturado a 1(atm), y abandona la misma como vapor sobrecalentado a 1(atm) y 300(°F). Si el nitrógeno se enfría a 325(°F) y si se pierde calor hacia los alrededores en proporción de 60(Btu) por cada (lb_m) de vapor generado, ¿cuál es la rapidez de generación del vapor? Si los alrededores están a 70(°F), ¿cuál es el valor de $\dot{S}_G$ para el proceso? Suponga que el nitrógeno es un gas ideal $C_P = (7/2)R$.

6.82. Un gas caliente de nitrógeno a 400 °C y a presión atmosférica fluye hacia el interior de una caldera de calor residual a razón de 20 kg s^{-1}, y transfiere calor al agua que hierve a 101.33 kPa. El agua suministrada a la caldera es un líquido saturado a 101.33 kPa, y abandona la misma como vapor sobrecalentado a 101.33 kPa y 150 °C. Si el nitrógeno se enfría a 170 °C y si se pierde calor hacia los alrededores en proporción de 80 kJ por cada kilogramo de vapor generado, ¿cuál es la rapidez de generación del vapor? Si los alrededores están a 25 °C, ¿cuál es el valor de $\dot{S}_G$ para el proceso? Suponga que el nitrógeno es un gas ideal $C_P = (7/2)R$.

6.83. Demuestre que las isobaras y las isocoras presentan pendientes positivas en las regiones de una sola fase de un diagrama TS. Suponga que $C_P = a + bT$ donde a y b son constantes positivas. Demuestre que la curvatura de una isobara también es positiva. Para las T y S determinadas, ¿cuál es la curva más pronunciada: una isobara o una isocora? ¿Por qué? Observe que $C_P > C_V$.

6.84. Inicie con la ecuación (6.8), demuestre que las isotermas en la región de vapor de un diagrama de Mollier (HS), sus pendientes y curvaturas conocidas por:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_T = \frac{1}{\beta}(\beta T - 1) \qquad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_T = -\frac{1}{\beta^3 V}\left(\frac{\partial \beta}{\partial P}\right)_T$$

En este caso, β es el coeficiente de expansión volumétrica. Si el vapor se describe por la ecuación virial de dos términos en P, ecuación (3.38), ¿qué se puede decir acerca de los *signos* de estas derivadas? Suponga que, para las temperaturas normales, B es negativa y dB/dT es positiva.

6.85. La dependencia con la temperatura del segundo coeficiente virial B para el nitrógeno se muestra en la figura 3.10. De modo cualitativo, la forma de $B(T)$ es igual para todos los gases; en términos cuantitativos, la temperatura para la cual $B = 0$ corresponde a una temperatura reducida de alrededor de $T_r =$ 2.7 para muchos gases. Utilice estas observaciones para demostrar, mediante las ecuaciones (6.54) a (6.56), que las propiedades residuales G^R, H^R y S^R son *negativas* para la mayoría de los gases a presiones modestas y temperaturas normales. ¿Qué puede usted decir acerca de los signos de V^R y C_P^R?

6.86. Una mezcla equimolar de metano y propano se descarga desde un compresor a 5 500 kPa y 90 °C a razón de 1.4 kg s^{-1}. Si la velocidad en la línea de descarga no debe exceder 30 m s^{-1}, ¿cuál es el diámetro mínimo de la línea de descarga?

6.87. Determine V^R, H^R y S^R para una de las sustancias y condiciones siguientes por medio de las correlaciones generalizadas convenientes:

a) 1,3-butadieno a 500 K y 20 bar.
b) Dióxido de carbono a 400 K y 200 bar.
c) Disulfuro de carbono a 450 K y 60 bar.
d) *n*-Decano a 600 K y 20 bar.
e) Etilbenceno a 620 K y 20 bar.
f) Metano a 250 K y 90 bar.
g) Oxígeno a 150 K y 20 bar.
h) *n*-Pentano a 500 K y 10 bar.
i) Dióxido de azufre a 450 K y 35 bar.
j) Tetrafluoroetano a 400 K y 15 bar.

6.88. Calcule Z, H^R y S^R para una de las mezclas *equimolares* siguientes por medio de las correlaciones de Lee/Kesler:

a) Benceno/ciclohexano a 650 K y 60 bar.
b) Dióxido de carbono/monóxido de carbono a 300 K y 100 bar.
c) Dióxido de carbono/*n*-octano a 600 K y 100 bar.
d) Etano/etileno a 350 K y 75 bar.
e) Sulfuro de hidrógeno/metano a 400 K y 150 bar.
f) Metano/nitrógeno a 200 K y 75 bar.
g) Metano/*n*-pentano a 450 K y 80 bar.
h) Nitrógeno/oxígeno a 250 K y 100 bar.

6.89. Para la compresión isotérmica reversible de un líquido para el que se puede suponer que β y κ son independientes de la presión, demuestre que:

a) $W = P_1 V_1 - P_2 V_2 - \dfrac{V_2 - V_1}{\kappa}$

b) $\Delta S = \dfrac{\beta}{\kappa}(V_2 - V_1)$

c) $\Delta H = \dfrac{1 - \beta T}{\kappa}(V_2 - V_1)$

No suponga que V sea constante para un valor promedio, pero utilice la ecuación (3.5) para esta dependencia P (reemplazando V_2 con V). Aplique estas ecuaciones a las condiciones establecidas en el problema 6.9. ¿Qué sugieren los resultados con respecto al uso de un valor promedio para V?

6.90. En general, para una propiedad termodinámica arbitraria de una sustancia pura, $M = M(T, P)$; de donde

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_T dP$$

¿Para qué par de condiciones distintas la siguiente ecuación es verdadera?

$$\Delta M = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_P dT$$

6.91. La entalpía de un gas ideal puro depende sólo de la temperatura. Por lo tanto, con frecuencia se dice que H^{ig} es "independiente de la presión" y se escribe $(\partial H^{ig}/\partial P)_T = 0$. Determine expresiones para $(\partial H^{ig}/\partial P)_V$ y $(\partial H^{ig}/\partial P)_S$. ¿Por qué estas cantidades no son iguales a cero?

6.92. Demuestre que $$dS = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

Para un gas ideal con capacidades caloríficas constantes utilice este resultado para obtener la ecuación (3.30c).

6.93. La derivada $(\partial U/\partial V)_T$ a menudo se conoce como la *presión interna*, mientras que el producto $T(\partial P/\partial T)_V$ se denomina *presión térmica*. Encuentre las ecuaciones para un:

a) gas ideal; *b*) fluido de van der Waals; *c*) fluido de Redlich/Kwong.

6.94. *a*) Una sustancia pura se describe por una expresión para $G(T, P)$. Demuestre cómo determinar Z, U y C_V, en relación con G, T y P y/o derivadas de G con respecto a T y P.

b) Una sustancia pura se describe con una expresión para $A(T, V)$. Demuestre cómo determinar Z, H y C_P en relación con A, T y V y/o derivadas de A con respecto a T y V.

6.95. Haga uso de las tablas de vapor para calcular un valor del factor acéntrico ω para el agua. Compare el resultado con el valor dado en la tabla B.1.

6.96. Las coordenadas críticas para el tetrafluoroetano (refrigerante HFC-134a) se proporcionan en la tabla B.1, mientras que la tabla 9.1 (página 322) muestra las propiedades de saturación para el mismo refrigerante. A partir de estos datos determine el factor acéntrico ω para el HFC-134a y compárelo con el valor dado en la tabla B.1.

6.97. Como se observó en el ejemplo 6.5, ΔH^{lv} no es independiente de T; de hecho, se hace cero en el punto crítico. *En general*, los gases saturados tampoco pueden considerarse gases ideales. ¿Por qué entonces ocurre que la ecuación (6.75) proporciona una aproximación razonable al comportamiento vapor-presión sobre todo el intervalo líquido?

6.98. Racionalice las siguientes expresiones aproximadas para presiones de saturación sólido/líquido:

a) $P_{sl}^{\text{sat}} = A + BT$; *b*) $P_{sl}^{\text{sat}} = A + B \ln T$

6.99. Como se sugirió en la figura 3.1, la pendiente de la curva de sublimación en el punto triple por lo regular es mayor que la de la curva de vaporización en el mismo estado. Racionalice esta observación. Advierta que las presiones del punto triple por lo general son bajas; por lo tanto, suponga para este ejercicio que $\Delta Z^{sv} \approx \Delta Z^{lv} \approx 1$.

6.100. Demuestre que la ecuación de Clapeyron para el equilibrio líquido/vapor puede escribirse de la forma reducida:

$$\frac{d \ln P_r^{\text{sat}}}{dT_r} = \frac{\widehat{\Delta H}^{lv}}{T_r^2 \Delta Z^{lv}} \qquad \text{donde} \qquad \widehat{\Delta H}^{lv} \equiv \frac{\Delta H^{lv}}{RT_c}$$

6.101. De acuerdo con el resultado del problema anterior, calcule el calor de vaporización para el punto normal de ebullición para las sustancias dadas a continuación. Compare el resultado con los datos proporcionados en la tabla B.2 del apéndice B.

Instrucciones: Represente P_r^{sat} con las ecuaciones (6.78), (6.79) y (6.80), con ω dada por la ecuación (6.81). Haga uso de las ecuaciones (3.61), (3.62), (3.63), (3.65) y (3.66) para Z^v y la ecuación (3.73) para Z^l. Las propiedades críticas y los puntos normales de ebullición se proporcionan en la tabla B.1.

a) Benceno; *b*) *iso*-Butano; *c*) Tetracloruro de carbono; *d*) Ciclohexano; *e*) *n*-Decano; *f*) *n*-Hexano; *g*) *n*-Octano; *h*) Tolueno; *i*) *o*-Xileno.

6.102. Riedel propuso un tercer parámetro α_c de estados correspondientes, que está relacionado con la curva de presión de vapor mediante:

$$\alpha_c \equiv \left[\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{d \ln T}\right]_{T=T_c}$$

Para fluidos simples, el experimento muestra que $\alpha_c \approx 5.8$; para fluidos no simples α_c se incrementa con la complejidad molecular creciente. ¿Qué tan bien se ajusta la correlación de Lee/Kesler para P_r^{sat} con estas observaciones?

6.103. Las coordenadas del punto triple para el bióxido de carbono son $T_t = 216.55$ K y $P_t = 5.170$ bar. Por lo tanto, el CO_2 no tiene un punto normal de ebullición (¿por qué?). Sin embargo, es posible definir un punto normal de ebullición *hipotético* mediante la extrapolación de la curva de presión de vapor.

a) Utilice la correlación de Lee/Kesler para P_r^{sat} junto con las coordenadas del punto triple para calcular ω para el CO_2. Compare este valor con el que se presenta en la tabla B.1.

b) Haga uso de la correlación de Lee/Kesler para estimar el punto normal de ebullición hipotético para el CO_2. Haga comentarios acerca de la probable lógica de este resultado.

Capítulo 7

Aplicaciones de la termodinámica a los procesos de flujo

La termodinámica del flujo se apoya en los balances de masa, energía y entropía, que se han desarrollado en los capítulos 2 y 5. En el presente capítulo se examina la aplicación de estos balances a procesos específicos. La disciplina fundamental en el estudio de los flujos es la mecánica de fluidos,[1] la cual incluye no sólo los balances termodinámicos sino también el principio del *momentum lineal* (segunda ley de Newton). Lo anterior hace de la mecánica de fluidos un amplio campo de estudio. La diferencia entre los *problemas termodinámicos* y los *problemas de la mecánica de fluidos* depende de si se requiere de este principio para su solución. Los problemas cuyas soluciones obedecen sólo a la conservación de la masa y a las leyes termodinámicas se suelen apartar del estudio de la mecánica de fluidos y se tratan en cursos de termodinámica. Por lo tanto, la mecánica de fluidos considera un amplio espectro de problemas en los cuales es *necesario* aplicar el principio del *momentum*. Aun cuando la división es arbitraria, suele hacerse de tal manera porque es lo más conveniente.

Considere, por ejemplo, el flujo de gas en una tubería. Si se conocen los estados y las propiedades termodinámicas del gas a la entrada y a la salida de la tubería, la aplicación de la primera ley establece en tal caso la magnitud del intercambio de energía con los alrededores de la tubería. Por lo tanto, el mecanismo del proceso, los detalles del flujo y la trayectoria de los estados que en realidad sigue el fluido entre la entrada y la salida son innecesarios en este cálculo. Por otra parte, si sólo se tiene un conocimiento parcial de los estados inicial y final del gas, en tal caso se necesita contar con información del proceso antes de hacer cualquier cálculo. Por ejemplo, la presión de salida del gas tal vez no esté determinada. En tal caso es preciso aplicar el principio del *momentum* de la mecánica de fluidos, y ello requiere de una expresión empírica o teórica para el esfuerzo cortante en la pared de la tubería.

---

[1] Noel de Nevers, *Fluid Mechanics for Chemical Engineers,* 3a ed., McGraw-Hill, Nueva York, 2005. La mecánica de fluidos es tratada como una parte integral de los procesos de transporte por R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot en *Transport Phenomena*, 2a edición, John Wiley, Nueva York, 2001; por C. O. Bennett y J. E. Myers en *Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2a ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1982; por J. L. Plawsky en *Transport Phenomena Fundamentals,* Marcel Dekker, Nueva York, 2001; por D. P. Kessler y R. A. Greenkorn en *Momentum, Heat and Mass Transfer Fundamentals*, Marcel Dekker, Nueva York, 1999; y por D. E. Rosner en *Transport Processes in Chemically Reacting Systems,* Butterworths, Boston, 1986, y DOVER, Mineola, Nueva York, 2000.

De manera inevitable, los procesos de flujo resultan de gradientes de presión dentro del fluido; además, pueden existir gradientes de temperatura, velocidad y aun de concentración dentro del fluido en circulación. Lo anterior contrasta con las condiciones uniformes que prevalecen en el equilibrio en sistemas cerrados. La distribución de las condiciones en los sistemas de flujo requiere que las propiedades sean atribuidas a las masas puntuales del fluido. De esta manera, suponemos que las propiedades intensivas, como la densidad, la entalpía específica, la entropía específica, etc., en un punto se determinan sólo por la temperatura, la presión y la composición en ese punto, sin la influencia de gradientes que se hallen en el mismo. Es más, suponemos que el fluido presenta el mismo conjunto de propiedades intensivas en el punto, como si existiera un equilibrio a la misma temperatura, presión y composición. La consecuencia es que se utilizaría una ecuación de estado local y de manera instantánea en cualquier punto en un sistema fluido, y que es posible invocar el concepto de *estado local*, independientemente del concepto de equilibrio. La experiencia muestra que esto conduce, para propósitos prácticos, a resultados que van de acuerdo con la observación.

Para una fácil referencia, en la tabla 7.1 se resumen las ecuaciones de balance para sistemas abiertos de los capítulos 2 y 5. Se han incluido las ecuaciones (7.1) y (7.2), que son las formas restringidas del balance de masa. Estas ecuaciones son la base del análisis termodinámico de *procesos* en éste y en los siguientes dos capítulos. Cuando se combinan con los enunciados de la *propiedad* termodinámica permiten el cálculo de las velocidades del proceso y de los estados del sistema.

7.1 FLUJO EN CONDUCTOS DE FLUIDOS COMPRESIBLES

Algunos problemas como la elección del tamaño de las tuberías y la forma de las toberas requieren de la aplicación del principio del *momentum* de la mecánica de fluidos,[2] y por lo tanto, no entran en el campo de la termodinámica. De cualquier modo, la termodinámica proporciona ecuaciones que interrelacionan los cambios que ocurren en la presión, la velocidad, el área de la sección transversal, la entalpía, la entropía y el volumen específico de una corriente que circula. Consideramos en este caso un flujo en una dimensión, en estado estacionario, adiabático de un fluido compresible en ausencia de trabajo de flecha y de cambios en la energía potencial. Primero se deducen las ecuaciones termodinámicas pertinentes y en seguida se aplican al flujo en tuberías y toberas.

El balance de energía apropiado es la ecuación (2.32). Con Q, W_s y Δz igualados a cero,

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} = 0$$

En forma diferencial,

$$dH = -u\,du \tag{7.3}$$

También se aplica la ecuación de continuidad, la ecuación (2.27). Puesto que es constante, su forma diferencial es:

$$d(uA/V) = 0$$

o

$$\frac{dV}{V} - \frac{du}{u} - \frac{dA}{A} = 0 \tag{7.4}$$

[2] Ver W. L. McCabe, J. C. Smith y P. Harriott, *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7a ed., Sección 2, McGraw-Hill, Nueva York, 2006; R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a ed., Sección 6, McGraw-Hill, Nueva York, 1997.

Tabla 7.1: Ecuaciones de balance

Ecuaciones generales de balance	Ecuaciones de balance para procesos de flujo estable	Ecuaciones de balance para procesos de flujo estable de una corriente
$\frac{dm_{cv}}{dt} + \Delta(\dot{m})_{fs} = 0$ (2.25)	$\Delta(\dot{m})_{fs} = 0$ (7.1)	$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$ (7.2)
$\frac{d(mU)_{cv}}{dt} + \Delta\left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}$ (2.28)	$\Delta\left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{fs} = \dot{Q} + \dot{W}_s$ (2.30)	$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W_s$ (2.32a)
$\frac{d(mS)_{cv}}{dt} + \Delta(S\dot{m})_{fs} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0$ (5.21)	$\Delta(S\dot{m})_{fs} - \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_{\sigma,j}} = \dot{S}_G \geq 0$ (5.22)	$\Delta S - \sum_j \frac{Q_j}{T_{\sigma,j}} = S_G \geq 0$ (5.23)

La relación fundamental para la evaluación de una propiedad apropiada para esta aplicación es:

$$dH = T\,dS + V\,dP \tag{6.8}$$

Además, es posible que el volumen específico del fluido se considere en función de su entropía y de la presión: $V = V(S, P)$. Por lo tanto,

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S dP$$

Esta ecuación se expresa en forma más conveniente por la identidad matemática:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P$$

Sustituyendo las dos derivadas parciales de la derecha por las ecuaciones (3.2) y (6.17) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\beta V T}{C_P}$$

donde β es el coeficiente de expansión del volumen. La ecuación deducida en física para la velocidad del sonido c en un fluido es:

$$c^2 = -V^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \qquad \text{o} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = -\frac{V^2}{c^2}$$

Sustituyendo las dos derivadas parciales en la ecuación para dV se produce:

$$\frac{dV}{V} = \frac{\beta T}{C_P}dS - \frac{V}{c^2}dP \tag{7.5}$$

Las ecuaciones (7.3), (7.4), (6.8) y (7.5) relacionan las seis diferenciales —dH, du, dV, dA, dS y dP. Con no más de cuatro ecuaciones, tratamos dS y dA como independientes, y desarrollamos ecuaciones que expresen las diferenciales restantes como funciones de estas dos. Primero se combinan las ecuaciones (7.3) y (6.8):

$$T\,dS + V\,dP = -u\,du \tag{7.6}$$

Eliminando dV y du de la ecuación (7.4) por las ecuaciones (7.5) y (7.6) obtenemos, después de reacomodarlas:

$$(1 - \mathbf{M}^2)V\,dP + \left(1 + \frac{\beta u^2}{C_P}\right)T\,dS - \frac{u^2}{A}dA = 0 \tag{7.7}$$

donde $\mathbf{M}$ es el número de Mach, definido como la relación de la velocidad del fluido en el conducto a la velocidad del sonido en el fluido, u/c. La ecuación (7.7) relaciona dP con dS y dA.

Las ecuaciones (7.6) y (7.7) se combinan para eliminar a $V\,dP$:

$$u\,du - \left(\frac{\dfrac{\beta u^2}{C_P} + \mathbf{M}^2}{1 - \mathbf{M}^2}\right)T\,dS + \left(\frac{1}{1 - \mathbf{M}^2}\right)\frac{u^2}{A}dA = 0 \tag{7.8}$$

Esta ecuación relaciona du con dS y dA. Al combinarse con la ecuación (7.3), relaciona dH con dS y dA, y al combinarse con la ecuación (7.4) relaciona dV con esas mismas variables independientes.

Las diferenciales en las ecuaciones anteriores representan cambios en el fluido conforme éste atraviesa una longitud diferencial de su trayectoria. Si esta longitud es dx, en tal caso cada una de las ecuaciones de flujo se divide entre dx. De ese modo, las ecuaciones (7.7) y (7.8) serán:

$$V(1-\mathbf{M}^2)\frac{dP}{dx} + T\left(1+\frac{\beta u^2}{C_P}\right)\frac{dS}{dx} - \frac{u^2}{A}\frac{dA}{dx} = 0 \tag{7.9}$$

$$u\frac{du}{dx} - T\left(\frac{\frac{\beta u^2}{C_P}+\mathbf{M}^2}{1-\mathbf{M}^2}\right)\frac{dS}{dx} + \left(\frac{1}{1-\mathbf{M}^2}\right)\frac{u^2}{A}\frac{dA}{dx} = 0 \tag{7.10}$$

De acuerdo con la segunda ley, las irreversibilidades propiciadas por la fricción del fluido en un flujo adiabático provocan un aumento en la entropía en el fluido en la dirección del flujo. En el límite, conforme el flujo se aproxima a la reversibilidad, este aumento tiende a cero. En tal caso, en general,

$$\frac{dS}{dx} \geq 0$$

Flujo en tuberías

En el caso de un flujo adiabático en estado estacionario de fluidos compresibles, en una tubería horizontal de área de sección transversal constante, $dA/dx = 0$ y las ecuaciones (7.9) y (7.10) se reducen a:

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{T}{V}\left(\frac{1+\frac{\beta u^2}{C_P}}{1-\mathbf{M}^2}\right)\frac{dS}{dx} \qquad\qquad u\frac{du}{dx} = T\left(\frac{\frac{\beta u^2}{C_P}+\mathbf{M}^2}{1-\mathbf{M}^2}\right)\frac{dS}{dx}$$

Para un flujo subsónico, $\mathbf{M}^2 < 1$, por lo tanto todos los términos de los lados derechos de estas ecuaciones son positivos; y,

$$\frac{dP}{dx} < 0 \qquad \text{y} \qquad \frac{du}{dx} > 0$$

Así que la presión disminuye y la velocidad aumenta en la dirección del flujo. Sin embargo, no es posible aumentar la velocidad indefinidamente. Si la velocidad excediera el valor del sonido, en tal caso se invertirían las desigualdades anteriores. Esta transición no sería viable en una tubería de área de sección transversal constante. Para flujo subsónico, la velocidad máxima del fluido alcanzada en una tubería de sección transversal constante es la rapidez del sonido, y este valor se alcanza en la *salida* de la tubería. En este punto, dS/dx llega a su valor límite de cero. Dada una presión de descarga bastante baja para que el flujo se vuelva sónico, el alargamiento de la tubería no altera este resultado; la relación de flujo másico disminuye, de modo que la velocidad sónica aún se obtiene en la salida de la tubería alargada.

Las ecuaciones para el flujo en la tubería indican que cuando éste es supersónico, la presión aumenta y la velocidad disminuye en la dirección del flujo. No obstante, tal régimen de flujo es inestable, y cuando la corriente supersónica entra en una tubería de sección transversal constante, ocurre un choque de compresión que origina un aumento repentino y finito en la presión, así como una disminución de la velocidad a un valor subsónico.

Ejemplo 7.1

Considere un flujo irreversible, adiabático, en estado estacionario de un líquido *incompresible*, que está en una tubería horizontal de área de sección transversal constante. Demuestre que:

a) La velocidad es constante.

b) La temperatura aumenta en la dirección del flujo.

c) La presión disminuye en la dirección del flujo.

Solución 7.1

a) En este caso, el volumen de control es simplemente una longitud finita de una tubería horizontal, con las secciones de entrada y salida identificadas como 1 y 2. Por la ecuación de continuidad, la ecuación (2.27),

$$\frac{u_2 A_2}{V_2} = \frac{u_1 A_1}{V_1}$$

De cualquier modo, $A_2 = A_1$ (área de sección transversal constante) y $V_2 = V_1$ (fluido incompresible). Por lo tanto, $u_2 = u_1$.

b) El balance de entropía de la ecuación (5.23) en este caso se convierte en $S_G = S_2 - S_1$. Para un líquido incompresible con capacidad calorífica C (véase el ejemplo 6.2),

$$S_G = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} C \frac{dT}{T}$$

No obstante, S_G es positiva (el flujo es irreversible) y, en consecuencia, para la última ecuación $T_2 > T_1$, y la temperatura se incrementa en la dirección del flujo.

c) Como se indica en el inciso *a*), $u_2 = u_1$, y por lo tanto el balance de energía, ecuación (2.32), se reduce para las condiciones establecidas a $H_2 - H_1 = 0$. Al combinar ésta con la forma integrada de la ecuación (A) del ejemplo 6.2 aplicada a un líquido incompresible se obtiene:

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C\, dT + V(P_2 - P_1) = 0$$

De donde,

$$V(P_2 - P_1) = -\int_{T_1}^{T_2} C\, dT$$

Como se muestra en el inciso *b*), $T_2 > T_1$; así, por la última ecuación, $P_2 < P_1$, y la presión disminuye en la dirección del flujo.

Resulta ilustrativo repetir este ejemplo para un flujo adiabático *reversible*. En este caso $u_2 = u_1$ como antes, pero $S_G = 0$. Por lo tanto, el balance de entropía muestra que $T_2 = T_1$, en cuya situación el balance de energía produce $P_2 = P_1$. Concluimos que el aumento de temperatura en el inciso *b*) y la disminución de la presión en el inciso *c*) son la *causa* de las irreversibilidades del flujo, específicamente de las irreversibilidades asociadas con la fricción del fluido.

Toberas

Las limitaciones que se observan para el flujo de fluidos que son compresibles en tuberías no se extienden a toberas diseñadas adecuadamente, las cuales originan el intercambio de energías interna y cinética de un fluido como resultado de un área de sección transversal variable disponible para el flujo. La relación entre la longitud y el área de sección transversal de la tobera no es susceptible al análisis termodinámico, sino que es un problema de la mecánica de fluidos. En una tobera bien diseñada, el área cambia con la longitud, de tal manera que el fluido casi no tiene fricción. En el límite de flujo reversible, la rapidez de incremento de entropía tiende a cero y $dS/dx = 0$. En este caso, las ecuaciones (7.9) y (7.10) serán:

$$\frac{dP}{dx} = \frac{u^2}{VA}\left(\frac{1}{1-\mathbf{M}^2}\right)\frac{dA}{dx} \qquad \frac{du}{dx} = -\frac{u}{A}\left(\frac{1}{1-\mathbf{M}^2}\right)\frac{dA}{dx}$$

Las características del flujo dependen de si es subsónico ($\mathbf{M} < 1$) o supersónico ($\mathbf{M} > 1$). En la tabla 7.2 se resumen los diversos casos.

Tabla 7.2: Características del flujo para una tobera

	Subsónica: $\mathbf{M} < 1$		Supersónica: $\mathbf{M} > 1$	
	Convergente	Divergente	Convergente	Divergente
$\frac{dA}{dx}$	−	+	−	+
$\frac{dP}{dx}$	−	+	+	−
$\frac{du}{dx}$	+	−	−	+

De este modo, para el flujo subsónico en una tobera convergente, la velocidad aumenta y la presión disminuye conforme decrece el área de la sección transversal. La velocidad máxima alcanzada por el fluido será la rapidez del sonido, y ésta se obtiene en la salida. Debido a esto, es posible utilizar una tobera convergente subsónica para entregar una relación de flujo constante en una región de presión variable. Suponga que un fluido compresible entra en una tobera convergente a presión P_1 y desde la tobera se descarga a una cámara de presión variable P_2. A medida que esta presión de descarga disminuye debajo de P_1, aumentan el caudal y la velocidad. Al final, la relación de las presiones P_2/P_1 llega a un valor crítico en el cual la velocidad en la salida de la tobera es sónica. Una mayor reducción en P_2 no afecta las condiciones de la tobera. El flujo permanece constante, y en la salida de la tobera la velocidad es sónica, sin considerar el valor de P_2/P_1, a condición de que siempre sea menor que el valor crítico. Para el vapor, el valor crítico de este cociente es, a temperaturas y presiones moderadas, de casi 0.55.

Las velocidades supersónicas se consiguen con facilidad en la sección divergente de una tobera convergente/divergente bien diseñada (figura 7.1). Con la velocidad sónica alcanzada en la garganta, otro aumento en la velocidad y la disminución en la presión requiere de un aumento en el área de la sección transversal, una sección divergente para dar cabida al creciente volumen de flujo. La transición ocurre en la garganta, donde $dA/dx = 0$. La relación entre velocidad, área y presión en una tobera convergente/divergente se ilustra numéricamente en el ejemplo 7.2.

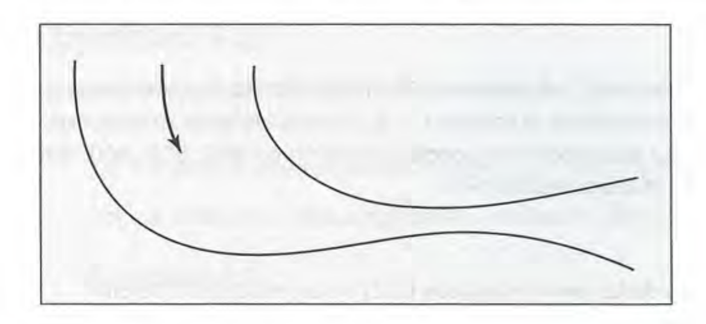


Figura 7.1: Tobera convergente/divergente.

La rapidez del sonido se logra en la garganta de una tobera convergente/divergente sólo cuando la presión en la garganta es bastante baja para alcanzar el valor crítico de P_2/P_1. Si la caída de presión disponible en la tobera es insuficiente para que la velocidad sea sónica, la sección divergente de la tobera actúa como difusor. Es decir, después de llegar a la garganta la presión aumenta y la velocidad disminuye; éste es el comportamiento convencional para el flujo subsónico en secciones divergentes.

La relación de la velocidad a la presión en una tobera isentrópica se expresa de manera analítica si el fluido se comporta como un gas ideal con una capacidad calorífica constante. Si se combinan las ecuaciones (6.8) y (7.3) para el flujo isentrópico se obtiene:

$$u \, du = -V \, dP$$

La integración, con las condiciones de entrada y salida de la tobera, indicadas por 1 y 2, produce:

$$u_2^2 - u_1^2 = -2 \int_{P_1}^{P_2} V \, dP = \frac{2\gamma P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \tag{7.11}$$

donde se llega al término final al eliminar V y, mediante la ecuación (3.30c), PV^γ = constante.

La ecuación (7.11) se puede resolver para la relación de presiones P_2/P_1 para la que u_2 llega a la rapidez del sonido, es decir, donde

$$u_2^2 = c^2 = -V^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$$

La derivada se encuentra por diferenciación con respecto a V de PV^γ = constante:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{\gamma P}{V}$$

La sustitución nos da:

$$u_2^2 = \gamma P_2 V_2$$

Con este valor para u_2^2 en la ecuación (7.11) y con $u_1 = 0$, la solución para la relación de presiones en la garganta da:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \tag{7.12}$$

Ejemplo 7.2

Se diseña una tobera de alta velocidad para funcionar con vapor a 700 kPa y 300 °C. En la entrada de la tobera la velocidad es 30 m s^{-1}. Calcule los valores de la relación A/A_1 (donde A_1 es el área de sección transversal de la entrada de la tobera) para las secciones donde la presión es 600, 500, 400, 300 y 200 kPa. Suponga que la tobera funciona de manera isentrópica.

Solución 7.2

Las relaciones de las áreas requeridas están dadas por la ecuación (2.27) y la velocidad u se encuentra a partir de la forma integrada de la ecuación (7.3):

$$\frac{A}{A_1} = \frac{u_1 V}{V_1 u} \qquad \text{y} \qquad u^2 = u_1^2 - 2(H - H_1)$$

Con unidades para la velocidad de m s^{-1}, u^2 tiene unidades de m^2 s^{-2}. Las unidades de J kg^{-1} para H son consistentes con estas unidades,[3] ya que 1 J = 1 kg m^2 s^{-2}, de donde 1 J kg^{-1} = 1 m^2 s^{-2}.

De las tablas de vapor, los valores iniciales para la entropía, la entalpía y el volumen específico son:

$$S_1 = 7.2997 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad H_1 = 3\,059.8 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \quad V_1 = 371.39 \text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$$

Así que
$$\frac{A}{A_1} = \left(\frac{30}{371.39}\right)\frac{V}{u} \tag{A}$$

y
$$u^2 = 900 - 2(H - 3\,059.8 \times 10^3) \tag{B}$$

Puesto que el proceso de expansión es isentrópico, $S = S_1$; los valores de las tablas de vapor a 600 kPa son:

$$S = 7.2997 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad H = 3\,020.4 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \quad V = 418.25 \text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$$

De la ecuación (B), $$u = 282.3 \text{ m s}^{-1}$$

Usando la ecuación (A), $$\frac{A}{A_1} = \left(\frac{30}{371.39}\right)\left(\frac{418.25}{282.3}\right) = 0.120$$

Las relaciones de las áreas para otras presiones se evalúan de igual manera y los resultados se resumen en la siguiente tabla:

P/kPa	V/cm^3 g^{-1}	u/m s^{-1}	A/A_1	P/kPa	V/cm^3 g^{-1}	u/m s^{-1}	A/A_1
700	371.39	30	1.0	400	571.23	523.0	0.088
600	418.25	282.3	0.120	300	711.93	633.0	0.091
500	481.26	411.2	0.095	200	970.04	752.2	0.104

La presión en la garganta de la tobera es de casi 380 kPa. A presiones más bajas, es evidente que la tobera difiere.

[3] Cuando u es en (ft)(s)$^{-1}$, H en (Btu)(lb$_m$)$^{-1}$ debe multiplicarse por 778.16 (ft lb$_f$)(Btu)$^{-1}$ y por la constante dimensional g_c = 32.174 (lb$_m$)(ft)(lb$_f$)$^{-1}$ (s)$^{-2}$.

Ejemplo 7.3

Considere de nuevo la tobera del ejemplo 7.2, pero ahora suponga que el vapor se comporta como un gas ideal. Calcule:

a) La relación de presiones críticas y la velocidad en la garganta.

b) La presión de descarga para un número Mach de 2.0 en el escape de la tobera.

Solución 7.3

a) La relación de los calores específicos para el vapor es aproximadamente 1.3. Sustituyendo en la ecuación (7.12),

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{2}{1.3+1}\right)^{1.3/(1.3-1)} = 0.55$$

La velocidad en la garganta, al igual que la rapidez del sonido, se encuentra a partir de la ecuación (7.11), que contiene el producto P_1V_1. Para el vapor como un gas ideal:

$$P_1V_1 = \frac{RT_1}{M} = \frac{(8\,314)(573.15)}{18.015} = 264\,511 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$$

En esta ecuación *R*/*M* tiene las unidades:

$$\frac{\text{J}}{\text{kg K}} = \frac{\text{N m}}{\text{kg K}} = \frac{\text{kg m s}^{-2} \text{ m}}{\text{kg K}} = \frac{\text{m}^2 \text{ s}^{-2}}{\text{K}}$$

Así, *RT*/*M*, y, por lo tanto P_1V_1, son en $\text{m}^2\,\text{s}^{-2}$ las unidades de la velocidad al cuadrado. Si sustituimos en la ecuación (7.11) obtenemos:

$$u^2_{\text{garganta}} = (30)^2 + \frac{(2)(1.3)(264{,}511)}{1.3-1}\left[1-(0.55)^{(1.3-1)/1.3}\right] = 296\,322$$

$$u_{\text{garganta}} = 544.35 \text{ m s}^{-1}$$

Este resultado va de acuerdo con el valor obtenido en el ejemplo 7.2, ya que, en estas condiciones, el vapor se asemeja mucho a un gas ideal.

b) Para un número Mach de 2.0 (con base en la velocidad del sonido en la garganta de la tobera) la velocidad de descarga es:

$$2u_{\text{garganta}} = (2)(544.35) = 1\,088.7 \text{ m s}^{-1}$$

La sustitución de este valor en la ecuación (7.11) permite calcular la relación de las presiones:

$$(1\,088.7)^2 - (30)^2 = \frac{(2)(1.3)(264\,511)}{1.3-1}\left[1-\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1.3-1)/1.3}\right]$$

Así, $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1.3-1)/1.3} = 0.4834$ y $P_2 = (0.0428)\,(700) = 30.0$ kPa

Procesos de estrangulamiento

Cuando un fluido pasa por una restricción, como un orificio, una válvula cerrada parcialmente o un tapón poroso, sin ningún cambio apreciable en la energía cinética o potencial, el principal resultado del proceso es una caída de presión en el fluido. Este *proceso de estrangulamiento* no produce trabajo de flecha y, en ausencia de transferencia de calor, la ecuación (2.32) se reduce a

$$\Delta H = 0 \qquad \text{o} \qquad H_2 = H_1$$

Por lo tanto, este proceso ocurre a entalpía constante.

Ya que la entalpía de un gas ideal depende sólo de la temperatura, un proceso de estrangulamiento no cambia la temperatura de un gas ideal. Para la mayor parte de los gases reales en condiciones moderadas de temperatura y presión, una reducción en la presión a entalpía constante origina un descenso en la temperatura. Por ejemplo, si el vapor a 1 000 kPa y 300 °C se estrangula a 101.325 kPa (presión atmosférica),

$$H_2 = H_1 = 3\ 052.1 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La interpolación en las tablas de vapor para esta entalpía y a una presión de 101.325 kPa indica una temperatura corriente abajo de 288.8 °C. La temperatura ha disminuido, pero el efecto es pequeño.

Es posible que el estrangulamiento de vapor *húmedo* a presiones suficientemente bajas haga que el líquido se evapore y el vapor se sobrecaliente. De ese modo, si el vapor húmedo a 1 000 kPa (t^{sat} = 179.88 °C) con una calidad de 0.96 se estrangula a 101.325 kPa,

$$H_2 = H_1 = (0.04)(762.6) + (0.96)(2\ 776.2) = 2\ 695.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El vapor a 101.325 kPa con esta entalpía tiene una temperatura de 109.8 °C; en consecuencia, está sobrecalentado (t^{sat} = 100 °C). En este caso, la considerable caída de temperatura es resultado de la evaporación del líquido.

Si un líquido saturado se estrangula a una presión menor, algo del líquido se evapora o vaporiza *repentinamente*, lo que produce una mezcla de líquido y vapor saturados a menor presión. De manera que si el agua líquida saturada a 1 000 kPa (t^{sat} = 179.88 °C) se vaporiza de manera repentina a 101.325 kPa (t^{sat} = 100 °C),

$$H_2 = H_1 = 762.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

A 101.325 kPa la calidad del vapor resultante se encuentra mediante la ecuación (6.73*a*) con $M = H$:

$$762.6 = (1 - x)(419.1) + x(2\ 676.0)$$

$$= 419.1 + x(2\ 676.0 - 419.1)$$

Por lo tanto, $$x = 0.152$$

Así, 15.2% del líquido original se evapora en el proceso. De nuevo, la gran caída de temperatura se debe a la evaporación del líquido. Los procesos de estrangulamiento con frecuencia se encuentran aplicados en la refrigeración (capítulo 9).

El siguiente ejemplo ilustra el uso de las correlaciones generalizadas en los cálculos para procesos de estrangulamiento.

Ejemplo 7.4

Gas propano a 20 bar y 400 K se estrangula en un proceso de flujo en estado estacionario hasta 1 bar. Estime la temperatura final del propano y su cambio en la entropía. Las propiedades del propano se obtienen a partir de correlaciones generalizadas apropiadas.

Solución 7.4

Aplicando la ecuación (6.93) a este proceso de entalpía constante:

$$\Delta H = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R = 0$$

Si se supone que el propano en su estado final a 1 bar es un gas ideal, por lo tanto $H_2^R = 0$, y la ecuación anterior, resuelta para T_2, será:

$$T_2 = \frac{H_1^R}{\langle C_P^{ig} \rangle_H} + T_1 \qquad (A)$$

Para el propano, $T_c = 369.8$ K $P_c = 42.48$ bar $\omega = 0.152$

Así, para el estado inicial:

$$T_{r_1} = \frac{400}{369.8} = 1.082 \qquad P_{r_1} = \frac{20}{42.48} = 0.471$$

En estas condiciones es satisfactoria la correlación generalizada, que se basa en el segundo coeficiente virial (figura 3.14), y el cálculo de H_1^R a través de las ecuaciones (6.87), (3.65), (6.89), (3.66) y (6.90) se representa por (sección 6.7):

$$\frac{H_1^R}{RT_c} = \text{HRB}(1.082,0.471,0.152) = -0.452$$

De donde, $H_1^R = (8.314)(369.8)(-0.452) = -1\,390 \text{ J mol}^{-1}$

La única cantidad restante en la ecuación (*A*) para evaluarse es $\langle C_P^{ig} \rangle_H$. La información para el propano de la tabla C.1 proporciona la ecuación de la capacidad calorífica:

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = 1.213 + 28.785 \times 10^{-3} T - 8.824 \times 10^{-6} T^2$$

Para un cálculo inicial, suponga que $\langle C_P^{ig} \rangle_H$ es igual al valor de C_P^{ig} a la temperatura inicial de 400 K, es decir, $\langle C_P^{ig} \rangle_H = 94.07$ J mol^{-1} K^{-1}.

De la ecuación (*A*), $T_2 = \dfrac{-1\,390}{94.07} + 400 = 385.2$ K

Como se puede ver, el cambio de temperatura es pequeño, y $\langle C_P^{ig} \rangle_H$ se vuelve a evaluar para una aproximación excelente de C_P^{ig} a una temperatura media aritmética,

$$T_{am} = \frac{400 + 385.2}{2} = 392.6 \text{ K}$$

Esto da: $\langle C_P^{ig} \rangle_H = 92.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

y calculando nuevamente a T_2 mediante la ecuación (A) se obtiene el valor final: $T_2 = 385.0$ K.

El cambio de entropía del propano se proporciona mediante la ecuación (6.94), que en este caso será:

$$\Delta S = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} - S_1^R$$

Ya que el cambio de temperatura es tan pequeño, una excelente aproximación es,

$$\langle C_P^{ig} \rangle_S = \langle C_P^{ig} \rangle_H = 92.73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El cálculo de S_1^R mediante las ecuaciones (6.88) a la (6.90) se representa por:

$$\frac{S_1^R}{R} = \mathsf{SRB(1.082,0.471,0.152)} = -0.2934$$

De donde, $S_1^R = (8.314)(-0.2934) = -2.439 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

y $\Delta S = 92.73 \ln \frac{385.0}{400} - 8.314 \ln \frac{1}{20} + 2.439 = 23.80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

El valor positivo refleja la irreversibilidad de los procesos de estrangulamiento.

Ejemplo 7.5

El estrangulamiento de un gas real en condiciones de temperatura y presión moderadas, normalmente da como resultado una disminución de la temperatura. ¿Bajo qué condiciones se esperaría que aumentara la temperatura?

Solución 7.5

El signo del cambio de la temperatura se determina por el signo de la derivada $(\partial T/\partial P)_H$, que se conoce como el *coeficiente de Joule/Thomson* μ:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$$

Cuando μ es positivo, el estrangulamiento conduce a una disminución de la temperatura; cuando es negativo, se refleja en un aumento de temperatura.

Puesto que $H = f(T, P)$, la siguiente ecuación relaciona el coeficiente de Joule/Thomson con otras propiedades termodinámicas:[4]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P^{-1} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$$

[4] Recuerde la ecuación general del cálculo diferencial:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

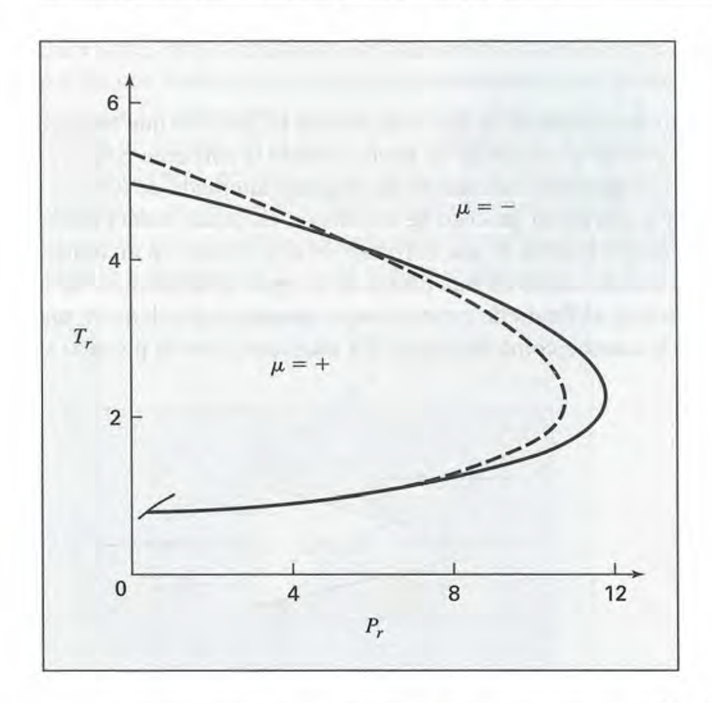


Figura 7.2: Curvas de inversión para coordenadas reducidas. Cada línea representa un configuración de puntos para los cuales $\mu = 0$. La curva continua pertenece a una correlación de datos; la curva discontinua se obtiene de la ecuación de Redlich/Kwong. Un aumento en la temperatura resulta del estrangulamiento en la zona donde μ es negativo.

De donde, por la ecuación (2.20),

$$\mu = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \tag{A}$$

Ya que C_P es necesariamente positiva, el signo de μ se determina por el signo de $(\partial T/\partial P)_T$, que a su vez se relaciona con el comportamiento *PVT*:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{6.19}$$

Ya que $V = ZRT/P$, esta ecuación se puede escribir en una forma más concisa como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

donde Z es el factor de compresibilidad. Sustituyendo en la ecuación (A) se obtiene:

$$\mu = \frac{RT^2}{C_P P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P$$

En estos términos $(\partial Z/\partial T)_P$ y μ tienen el mismo signo. Cuando $(\partial Z/\partial T)_P$ es cero, como para un gas ideal, en tal caso $\mu = 0$, y no hay cambio de temperatura que acompañe el estrangulamiento.

La condición $(\partial Z/\partial T)_P = 0$ se puede obtener en forma local para gases *reales*. Dichos puntos definen la *curva de inversión* de Joule/Thomson, la cual separa la región positiva de μ de la región negativa de μ. La figura 7.2 presenta las curvas de inversión *reducidas* y da la relación entre T_r y P_r para la que $\mu = 0$. La línea continua es una correlación de información para Ar, CH_4, N_2, CO, C_2H_4, C_3H_8, CO_2 y NH_3.[5] La línea punteada se calcula a partir de la condición $(\partial Z/\partial T_r)_{Pr}$, que se aplica a la ecuación de estado de Redlich/Kwong.

[5] D. G. Miller, *Ind. Eng. Chem. Fundam*, vol. 9, pp. 585-589, 1970.

7.2 TURBINAS (EXPANSORES)

La expansión de un gas en una tobera para producir una corriente de alta velocidad es un proceso que convierte la energía interna en energía cinética, la cual se convierte en trabajo de flecha cuando la corriente golpea en las aspas de una flecha giratoria. Así, una turbina (o expansor) consiste en un conjunto alternado de toberas y aspas giratorias a través de las cuales fluye vapor o gas en un proceso de expansión en estado estacionario, cuyo efecto total es la conversión eficiente de la energía interna de una corriente de alta presión en un trabajo de flecha. Cuando el vapor proporciona la fuerza motriz, como en una planta de energía, al dispositivo se le conoce como turbina; cuando un gas de alta presión es el fluido de trabajo, como amoniaco o etileno en una planta química o petroquímica, al dispositivo se le conoce como expansor. En cualquier caso el proceso se ilustra en la figura 7.3.

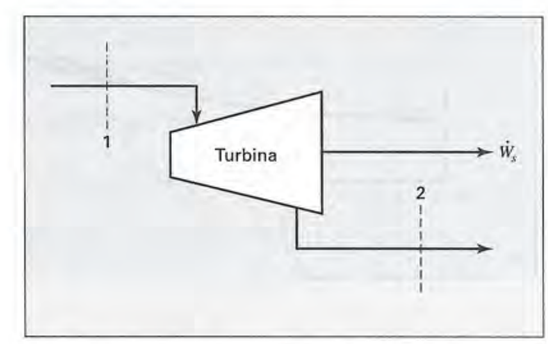


Figura 7.3: Flujo en estado estacionario a través de una turbina o expansor.

Las ecuaciones (2.31) y (2.32) son relaciones apropiadas de energía. De cualquier modo, es posible omitir el término de energía potencial, porque el cambio en la elevación es pequeño. Además, en cualquier diseño apropiado de una turbina, la transferencia de calor es insignificante, y los tubos de la entrada y la salida de la tubería se dimensionan de tal manera que las velocidades del fluido sean casi iguales. Por lo tanto, las ecuaciones (2.31) y (2.32) serán ahora:

$$\dot{W}_s = \dot{m}\,\Delta H = \dot{m}(H_2 - H_1) \qquad (7.13)$$

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1 \qquad (7.14)$$

Por lo general, las condiciones de entrada T_1 y P_1 y la presión de descarga P_2 son fijas. Por esto, en la ecuación (7.14) sólo se conoce H_1; mientras que H_2 y W_s son incógnitas, y sólo con la ecuación de la energía no es posible realizar algún cálculo. No obstante, si el fluido en la turbina se somete a un proceso de expansión que es tanto *reversible* como *adiabático*, éste es isentrópico, y $S_2 = S_1$. La segunda ecuación permite la determinación del estado final del fluido, y por lo tanto de H_2. Para este caso especial, W_s está dado por la ecuación (7.14) y se escribe como:

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S \qquad (7.15)$$

El trabajo de flecha $|W_s|$(isentrópico) es el *máximo* que se puede obtener de una turbina adiabática con las condiciones de entrada y la presión de descarga que se proporcionan. Las turbinas reales producen menos trabajo, porque el proceso de expansión real es irreversible. Por lo tanto, la *eficiencia de la turbina* se define como:

$$\eta \equiv \frac{W_s}{W_s(\text{isentrópico})}$$

donde W_s es el trabajo real de flecha. Por las ecuaciones (7.14) y (7.15),

$$\eta = \frac{\Delta H}{(\Delta H)_S} \qquad (7.16)$$

Los valores de η usualmente abarcan desde 0.7 a 0.8. El diagrama *HS* de la figura 7.4 muestra una expansión real en una turbina y una expansión reversible para iguales condiciones de entrada y la misma presión de descarga. La trayectoria reversible es una línea vertical discontinua (entropía constante) desde el punto 1 a la presión de entrada P_1 al punto 2′ a la presión de descarga P_2. La línea continua, que representa la trayectoria irreversible real, empieza en el punto 1 y termina en el punto 2 sobre la isobara para P_2. Ya que el proceso es adiabático, las irreversibilidades ocasionan un aumento en la entropía del fluido, y la trayectoria se dirige hacia entropía creciente. Cuanto más irreversible sea el proceso, el punto 2 se encontrará más a la derecha sobre la isobara para P_2 y será menor la eficiencia η del proceso.

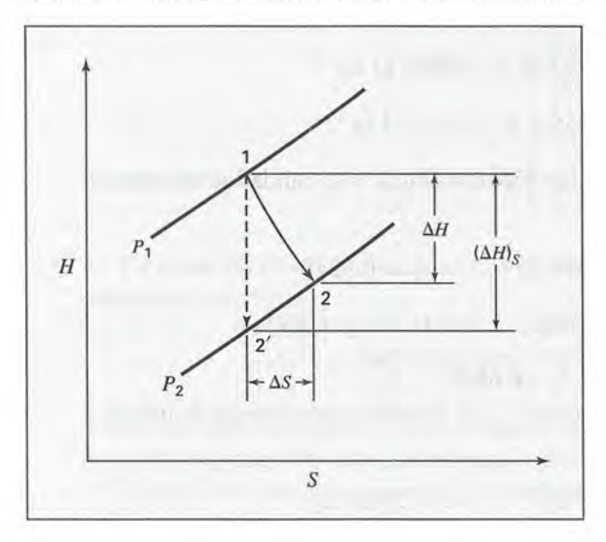


Figura 7.4: Proceso de expansión adiabática en una turbina o expansor.

Ejemplo 7.6

Una turbina de vapor con una capacidad nominal de 56 400 kW (56 400 kJs^{-1}) funciona con vapor en condiciones de entrada de 8 600 kPa y 500 °C y descarga en un condensador a una presión de 10 kPa. Suponiendo una eficiencia de la turbina de 0.75, determine el estado del vapor en la descarga y la rapidez de flujo de la masa del vapor.

Solución 7.6

En las condiciones de entrada de 8 600 kPa y 500 °C, las tablas de vapor indican:

$$H_1 = 3\,391.6 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad S_1 = 6.6858 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Si la expansión a 10 kPa es isentrópica, por lo tanto, $S_2' = S_1 = 6.6858$. El vapor con esta entropía a 10 kPa es húmedo, y la ecuación (6.82*b*), con $M = S$ y $x^v = x_2'$, produce:

$$S_2' = S_2^l + x_2'(S_2^v - S_2^l)$$

En consecuencia, $6.6858 = 0.6493 + x_2'(8.1511 - 0.6493) \qquad x_2' = 0.8047$

Ésta es la calidad (fracción de vapor) de la corriente de descarga en el punto 2′. La entalpía H_2' también está dada por la ecuación (6.82*b*), que se escribe:

$$H_2' = H_2^l + x_2'(H_2^v - H_2^l)$$

Así, $$H_2' = 191.8 + (0.8047)(2\,584.8 - 191.8) = 2\,117.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$(\Delta H)_S = H_2' - H_1 = 2\,117.4 - 3\,391.6 = -1\,274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

y por la ecuación (7.16),

$$\Delta H = \eta(\Delta H)_S = (0.75)(-1\,274.2) = -955.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De donde, $$H_2 = H_1 + \Delta H = 3\,391.6 - 955.6 = 2\,436.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por esto, el vapor que se halla en su estado final real también es húmedo y su calidad se encuentra mediante la ecuación:

$$2\,436.0 = 191.8 + x_2(2\,584.8 - 191.8) \qquad x_2 = 0.9378$$

Luego, $$S_2 = 0.6493 + (0.9378)(8.1511 - 0.6493) = 7.6846 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Este valor se puede comparar con el valor inicial de $S_1 = 6.6858$.

La proporción de vapor se da a través de la ecuación (7.13). Para una transferencia de trabajo de 56 400 kJ s^{-1},

$$\dot{W}_s = -56\,400 = \dot{m}(2\,436.0 - 3\,391.6) \qquad \dot{m} = 59.02 \text{ kg s}^{-1}$$

El ejemplo 7.6 se resolvió a partir de la información de las tablas de vapor. Cuando no se cuenta con un conjunto cotejable de tablas para el fluido de trabajo, es posible usar las correlaciones generalizadas de la sección 6.7 en conjunto con las ecuaciones (6.93) y (6.94), como se ilustra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 7.7

Una corriente de gas etileno a 300 °C y 45 bar se expande adiabáticamente en una turbina a 2 bar. Calcule el trabajo isentrópico que se produce y encuentre las propiedades del etileno por:

a) Ecuaciones para un gas ideal. *b*) Correlaciones generalizadas apropiadas.

Solución 7.7

Los cambios de entalpía y entropía para el proceso son:

$$\Delta H = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R \qquad (6.93)$$

$$\Delta S = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \qquad (6.94)$$

Los valores que se proporcionan son $P_1 = 45$ bar, $P_2 = 2$ bar y $T_1 = 300 + 273.15 = 573.15$ K.

a) Si se supone al etileno como un gas ideal, entonces todas las propiedades residuales son cero y las ecuaciones anteriores se reducen a:

$$\Delta H = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) \qquad \Delta S = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Para un proceso isentrópico, $\Delta S = 0$, y la segunda ecuación se convierte en:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{2}{45} = -3.1135$$

o

$$\ln T_2 = \frac{-3.1135}{\langle C_P^{ig} \rangle_S / R} + \ln 573.15$$

En consecuencia,

$$T_2 = \exp\left(\frac{-3.1135}{\langle C_P^{ig} \rangle_S / R} + 6.3511 \right) \qquad (A)$$

La ecuación (5.17) proporciona una expresión para $\langle C_P^{ig} \rangle_S / R$, que para fines de cálculo se representa por:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = \text{MCPS(573.15,T2;1.424,14.394E-3,-4.392E-6,0.0)}$$

donde las constantes para el etileno resultan de la tabla C.1. La temperatura T_2 se encuentra por iteración. Suponga un valor inicial para la evaluación de $\langle C_P^{ig} \rangle_S / R$. A continuación, la ecuación (*A*) proporciona un nuevo valor de T_2 a partir del cual se vuelve a calcular $\langle C_P^{ig} \rangle_S / R$, y el procedimiento continúa hasta la convergencia en el valor final: $T_2 = 370.8$ K. El valor de $\langle C_P^{ig} \rangle_H / R$, dado por la ecuación (4.8), para fines de cálculo se representa por:

$$\frac{\langle C_P^{ig} \rangle_H}{R} = \text{MCPH(573.15,370.8;1.424,14.394E-3,-4.392E-6,0.0)} = 7.224$$

En seguida,

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1)$$

$$W_s(\text{isentrópico}) = (7.224)(8.314)(370.8 - 573.15) = -12\,153 \text{ J mol}^{-1}$$

b) Para el etileno,

$$T_c = 282.3 \text{ K} \qquad P_c = 50.4 \text{ bar} \qquad \omega = 0.087$$

En el estado inicial,

$$T_{r_1} = \frac{573.15}{282.3} = 2.030 \qquad P_{r_1} = \frac{45}{50.4} = 0.893$$

De acuerdo con la figura 3.14, las correlaciones generalizadas, que se apoyan en los segundos coeficientes viriales, son satisfactorias. Los procedimientos de cálculo de las ecuaciones (6.87), (6.88), (3.65), (3.66), (6.89) y (6.90) se representan por:

$$\frac{H_1^R}{RT_c} = \text{HRB(2.030,0.893,0.087)} = -0.234$$

$$\frac{S_1^R}{R} = \text{SRB}(2.030{,}0.893{,}0.087) = -0.097$$

En consecuencia, $$H_1^R = (-0.234)(8.314)(282.3) = -549 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S_1^R = (-0.097)(8.314) = -0.806 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Para una estimación inicial de S_2^R, suponga que $T_2 = 370.8$ K, el valor determinado en el inciso *a*). Por lo tanto,

$$T_{r_2} = \frac{370.8}{282.3} = 1.314 \qquad P_{r_2} = \frac{2}{50.4} = 0.040$$

De donde, $$\frac{S_2^R}{R} = \text{SRB}(1.314{,}0.040{,}0.087) = -0.0139$$

y $$S_2^R = (-0.0139)(8.314) = -0.116 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Si el proceso de expansión es isentrópico, la ecuación (6.94) será:

$$0 = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{573.15} - 8.314 \ln \frac{2}{45} - 0.116 + 0.806$$

De donde, $$\ln \frac{T_2}{573.15} = \frac{-26.576}{\langle C_P^{ig} \rangle_S}$$

o $$T_2 = \exp\left(\frac{-26.576}{\langle C_P^{ig} \rangle_S} + 6.3511\right)$$

Un proceso iterativo exactamente como el del inciso *a*) produce los resultados:

$$T_2 = 365.8 \text{ K} \qquad \text{y} \qquad T_{r_2} = 1.296$$

Con este valor de T_{r_2} y con $P_{r_2} = 0.040$,

$$\frac{S_2^R}{R} = \text{SRB}(1.296{,}0.040{,}0.087) = -0.0144$$

y $$S_2^R = (-0.0144)(8.314) = -0.120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Este resultado representa un cambio tan pequeño a partir de la estimación inicial, que se considera innecesario volver a calcular T_2, y se evalúa H_2^R en las condiciones reducidas recién establecidas:

$$\frac{H_2^R}{RT_c} = \text{HRB}(1.296{,}0.040{,}0.087) = -0.0262$$

$$H_2^R = (-0.0262)(8.314)(282.3) = -61 \text{ J mol}^{-1}$$

Mediante la ecuación (6.93), $(\Delta H)_S = \langle C_P^{ig} \rangle_H (365.8 - 573.15) - 61 + 549$

La evaluación de $\langle C_P^{ig} \rangle_H$ como en el inciso *a*) con $T_2 = 365.8$ K da lo siguiente:

$$\langle C_P^{ig} \rangle_H = 59.843 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

De donde, $$(\Delta H)_S = -11\,920 \text{ J mol}^{-1}$$

y $$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = -11\,920 \text{ mol}^{-1}$$

Éste difiere del valor del gas ideal por menos de 2%.

7.3 PROCESOS DE COMPRESIÓN

Al igual que los procesos de expansión dan como resultado la disminución de la presión en el fluido que circula, los procesos de compresión provocan aumentos en la presión. Los compresores, las bombas, los abanicos, los ventiladores y las bombas de vacío son dispositivos diseñados para este propósito. Son importantes para: el transporte de fluidos, la fluidización de partículas sólidas, llevar a los fluidos a la presión apropiada para la reacción o el procesamiento, etc. En esta sección no nos preocupamos por el diseño de estos dispositivos, sino por la especificación de los requerimientos energéticos para la compresión en estado estacionario que ocasionan un aumento en la presión del fluido.

Compresores

La compresión de los gases se logra en equipos con aspas giratorias (como una turbina que funciona a la inversa) o en cilindros con pistones oscilantes. El equipo giratorio se usa para el flujo de volúmenes considerables, donde no es muy alta la presión de descarga. Para presiones altas se requieren compresores oscilantes. Las ecuaciones de energía son independientes del tipo de equipo; en realidad, son las mismas que para las turbinas o los expansores, porque se supone que también los cambios en las energías cinética y potencial son insignificantes. De este modo, las ecuaciones (7.13) a la (7.15) son útiles para la compresión adiabática, un proceso que se representa en la figura 7.5.

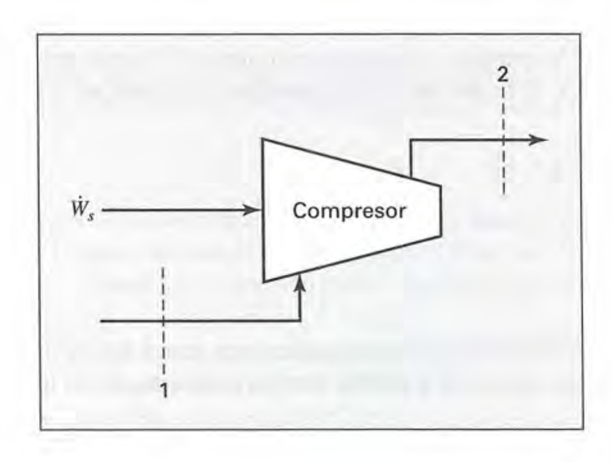


Figura 7.5: Proceso de compresión en estado estacionario.

En un proceso de compresión, el trabajo isentrópico dado por la ecuación (7.15) es el trabajo de flecha *mínimo* que se requiere para la compresión de un gas desde un estado inicial dado hasta una presión de descarga determinada. De esta manera, la eficiencia de un compresor se define como:

$$\eta \equiv \frac{W_s(\text{isentrópico})}{W_s}$$

De acuerdo con las ecuaciones (7.14) y (7.15), ésta también se da por:

$$\eta \equiv \frac{(\Delta H)_S}{\Delta H} \tag{7.17}$$

En general, las eficiencias del compresor se encuentran en el intervalo de 0.7 a 0.8.

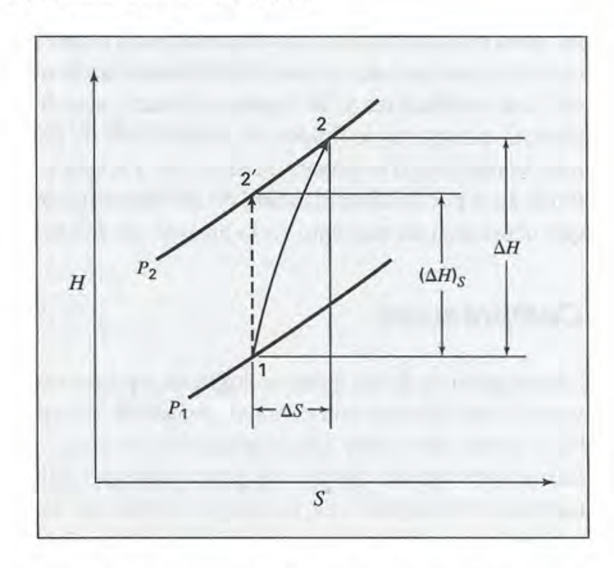


Figura 7.6: Proceso de compresión adiabática.

En la figura 7.6 se muestra un proceso de compresión en un diagrama *HS*. La línea vertical discontinua que se eleva del punto 1 al punto 2′ representa el proceso de compresión adiabática reversible (constante-entropía) desde P_1 hasta P_2. El proceso de compresión irreversible real sigue la línea continua desde el punto 1 hacia arriba y a la derecha en dirección del aumento de la entropía, y termina en el punto 2. Cuanto más irreversible sea el proceso, este punto se encontrará más a la derecha, sobre la isobara para P_2 y será menos la eficiencia η del proceso.

Ejemplo 7.8

Vapor de agua saturado a 100 kPa (t^{sat} = 99.63 °C) se comprime de manera adiabática hasta 300 kPa. Si la eficiencia del compresor es 0.75, ¿cuál es el trabajo necesario y cuáles son las propiedades de la corriente de descarga?

Solución 7.8

Para vapor saturado a 100 kPa,

$$S_1 = 7.3598 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \qquad H_1 = 2\,675.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Para la compresión isentrópica a 300 kPa, $S'_2 = S_1 = 7.3598$ kJ kg^{-1} K^{-1}. La interpolación en las tablas para el vapor sobrecalentado a 300 kPa muestra que el vapor con esta entropía tiene la entalpía: 2 888.8 kJ kg^{-1}.

Así, $$(\Delta H)_S = 2\,888.8 - 2\,675.4 = 213.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por la ecuación (7.17), $$\Delta H = \frac{(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{213.4}{0.75} = 284.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De donde, $$H_2 = H_1 + \Delta H = 2\,675.4 + 284.5 = 2\,959.9 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De nuevo, por interpolación se muestra que el vapor sobrecalentado con esta entalpía tiene las propiedades adicionales:

$$T_2 = 246.1 \text{ °C} \qquad S_2 = 7.5019 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Además, por la ecuación (7.14), el trabajo requerido es:

$$W_s = \Delta H = 284.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La aplicación directa de la ecuación (7.13) a la (7.15) supone la disponibilidad de tablas de datos o de un diagrama termodinámico, equivalente para el fluido que será comprimido. Cuando no se disponga de tal información se utilizan las correlaciones generalizadas de la sección 6.7 en conjunto con las ecuaciones (6.93) y (6.94), tal como se ilustra en el ejemplo 7.7 para un proceso de expansión.

La suposición de los gases ideales conduce a ecuaciones de una relativa simplicidad. Mediante la ecuación (5.18) para un gas ideal:

$$\Delta S = \langle C_P \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

donde, por simplicidad, se omite el superíndice "ig" de la capacidad calorífica media. Si la compresión es isentrópica, $\Delta S = 0$, y esta ecuación se convierte en:

$$T'_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/\langle C'_P \rangle_S} \tag{7.18}$$

donde T'_2 es la temperatura que resulta cuando la compresión de T_1 y P_1 a P_2 es *isentrópica*, y donde $\langle C'_P \rangle_S$ es la capacidad calorífica media para el intervalo de temperaturas que van de T_1 a T'_2.

Para una compresión isentrópica, la ecuación (4.9) se convierte en:

$$(\Delta H)_S = \langle C'_P \rangle_H (T'_2 - T_1)$$

De acuerdo con la ecuación (7.15), $$W_s(\text{isentrópico}) = \langle C'_P \rangle_H (T'_2 - T_1) \tag{7.19}$$

Es posible combinar este resultado con la eficiencia del compresor obteniendo:

$$W_s = \frac{W_s(\text{isentrópico})}{\eta} \tag{7.20}$$

La temperatura de descarga *real* T_2, resultado de la compresión, se encuentra también a partir de la ecuación (4.9), rescrita como:

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T_2 - T_1)$$

Por lo tanto,

$$T_2 = T_1 + \frac{\Delta H}{\langle C_P \rangle_H} \tag{7.21}$$

donde, por la ecuación (7.14) $\Delta H = W_s$. En este caso $\langle C_P \rangle_H$ es la capacidad calorífica media para el intervalo de temperaturas de T_1 a T_2.

Para el caso especial de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes,

$$\langle C'_P \rangle_H = \langle C_P \rangle_H = \langle C'_P \rangle_S = C_P$$

Por lo tanto, las ecuaciones (7.18) y (7.19) serán:

$$T'_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_P} \qquad \text{y} \qquad W_s(\text{isentrópico}) = C_P(T'_2 - T_1)$$

Combinando estas ecuaciones se obtiene:[6]

$$W_s(\text{isentrópico}) = C_P T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/C_P} - 1 \right] \tag{7.22}$$

Para gases monoatómicos, como el argón y el helio, $R/C_P = 2/5 = 0.4$. Para gases diatómicos como oxígeno, nitrógeno y aire a temperaturas moderadas, $R/C_P \approx 2/7 = 0.2857$. Para gases de mayor complejidad molecular, la capacidad calorífica del gas ideal depende en mayor medida de la temperatura, y es menos probable que la ecuación (7.22) sea apropiada. Se demuestra con facilidad que la hipótesis de las capacidades caloríficas constantes también conduce al resultado:

$$T_2 = T_1 + \frac{T'_2 - T_1}{\eta} \tag{7.23}$$

Ejemplo 7.9

Si el metano (si se supone como un gas ideal) se comprime adiabáticamente desde 20 °C y 140 kPa hasta 560 kPa, estime el trabajo necesario y la temperatura de descarga del metano. La eficiencia del compresor es 0.75.

[6] Puesto que $R = C_P - C_V$ para un gas ideal: $\frac{R}{C_P} = \frac{C_P - C_V}{C_P} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$. Una forma alternativa de la ecuación (7.22) es, por lo tanto: $W_s(\text{isentrópico}) = \frac{\gamma R T_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1 \right]$. Aunque ésta es la forma más común, la ecuación (7.22) es más simple y se aplica con más facilidad.

Solución 7.9

La aplicación de la ecuación (7.18) requiere de la evaluación del exponente $R/\langle C'_P \rangle_S$. Ésta se logra con la ecuación (5.17), que para el presente cálculo se simboliza por:

$$\frac{\langle C'_P \rangle_S}{R} = \text{MCPS(293.15,T2;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)}$$

donde las constantes para el metano se obtienen de la tabla C.1. Seleccione un valor para T'_2 algo mayor que la temperatura inicial $T_1 = 293.15$ K. El exponente en la ecuación (7.18) es el recíproco de $\langle C'_P \rangle_S / R$. Con $P_2/P_1 = 560/140 = 4.0$ y $T_1 = 293.15$ K, encuentre un nuevo valor de T'_2. El procedimiento se repite hasta que ningún cambio significativo ocurre en el valor de T'_2. Este proceso da los valores:

$$\frac{\langle C'_P \rangle_S}{R} = 4.5574 \qquad \text{y} \qquad T'_2 = 397.37 \text{ K}$$

Para las mismas T_1 y T'_2, se evalúa $\langle C'_P \rangle_H / R$ por la ecuación (4.8):

$$\frac{\langle C'_P \rangle_H}{R} = \text{MCPH(293.15,397.37;1.702,9.081E-3,-2.164E-6,0.0)} = 4.5774$$

De donde, $$\langle C'_P \rangle_H = (4.5774)(8.314) = 38.056 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

En consecuencia, por la ecuación (7.19),

$$W_s(\text{isentrópico}) = (38.056)(397.37 - 293.15) = 3\,996.2 \text{ J mol}^{-1}$$

El trabajo real se encuentra a partir de la ecuación (7.20):

$$W_s = \frac{3\,966.2}{0.75} = 5\,288.3 \text{ J mol}^{-1}$$

Al aplicar la ecuación (7.21) para el cálculo de T_2 se obtiene:

$$T_2 = 293.15 + \frac{5\,288.3}{\langle C_P \rangle_H}$$

Puesto que $\langle C_P \rangle_H$ depende de T_2, iteramos de nuevo. Con T'_2 como valor inicial, lo que conduce a los resultados:

$$T_2 = 428.65 \text{ K} \qquad \text{o} \qquad t_2 = 155.5 \text{ °C}$$

y $$\langle C_P \rangle_H = 39.027 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Bombas

Por lo general es posible mover líquidos usando bombas, que normalmente son equipo giratorio. Se aplican las mismas ecuaciones a bombas adiabáticas que a compresores adiabáticos. De este modo, son válidas las ecuaciones (7.13) a la (7.15) y (7.17). De cualquier modo, la aplicación de la ecuación (7.14) para el cálculo de $W_s = \Delta H$ requiere valores de la entalpía de líquidos comprimidos (subenfriados), y rara vez se encuentran disponibles. La relación fundamental para la evaluación de una propiedad, ecuación (6.8), proporciona una alternativa. Para un proceso isentrópico,

$$dH = V\,dP \qquad (S \text{ constante})$$

Al combinar ésta con la ecuación (7.15) se obtiene:

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = \int_{P_1}^{P_2} V\,dP$$

La suposición acostumbrada para líquidos (en condiciones muy alejadas del punto crítico) es que V es independiente de P. En tal caso la integración proporciona:

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = V(P_2 - P_1) \tag{7.24}$$

También se consideran útiles las ecuaciones siguientes del capítulo 6:

$dH = C_P\,dT + V(1-\beta T)\,dP$ (6.28)	$dS = C_P \dfrac{dT}{T} - \beta V\,dP$ (6.29)

donde el coeficiente de expansión volumétrica β se define por la ecuación (3.2). Puesto que los cambios de temperatura en el fluido que se bombea son muy pequeños y las propiedades de los líquidos son insensibles a la presión (de nuevo en condiciones alejadas del punto crítico), en general, estas ecuaciones se integran con la suposición de que C_P, V y β son constantes, usualmente en los valores iniciales. En estos términos, para una buena aproximación

$\Delta H = C_P\,dT + V(1-\beta T)\,\Delta P$ (7.25)	$\Delta S = C_P \dfrac{T_2}{T_1} - \beta V\,\Delta P$ (7.26)

Ejemplo 7.10

En una bomba adiabática entra agua a 45 °C y 10 kPa y se descarga a una presión de 8 600 kPa. Suponga que la eficiencia de la bomba es de 0.75. Calcule el trabajo de la bomba, el cambio de temperatura y el cambio de entropía del agua.

Solución 7.10

Las siguientes son propiedades para el agua líquida saturada a 45 °C (318.15 K):

$$V = 1.010 \text{ cm}^3\text{ kg}^{-1} \qquad \beta = 425 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1} \qquad C_P = 4.178 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

Por la ecuación (7.24),

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = (1\ 010)\ (8\ 600 - 10) = 8.676 \times 10^6 \text{ kPa cm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Puesto que 1 kJ = 10^6 kPa cm^3,

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = 8.676 \text{ kJ kg}^{-1}$$

de la ecuación (7.17),
$$\Delta H = \frac{(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{8.676}{0.75} = 11.57 \text{ kJ kg}^{-1}$$

y
$$W_s = \Delta H = 11.57 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El cambio de temperatura del agua durante el bombeo, a partir de la ecuación (7.25):

$$11.57 = 4.178\,\Delta T + 1\ 010\left[1 - (425 \times 10^{-6})(318.15)\right]\frac{8\ 590}{10^6}$$

La solución para ΔT proporciona:

$$\Delta T = 0.97 \text{ K} \qquad \text{o} \qquad 0.97\ ^\circ\text{C}$$

El cambio de entropía del agua se da por la ecuación (7.26):

$$\Delta S = 4.178 \ln \frac{319.12}{318.15} - (425 \times 10^{-6})(1\ 010)\frac{8\ 590}{10^6} = 0.0090 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

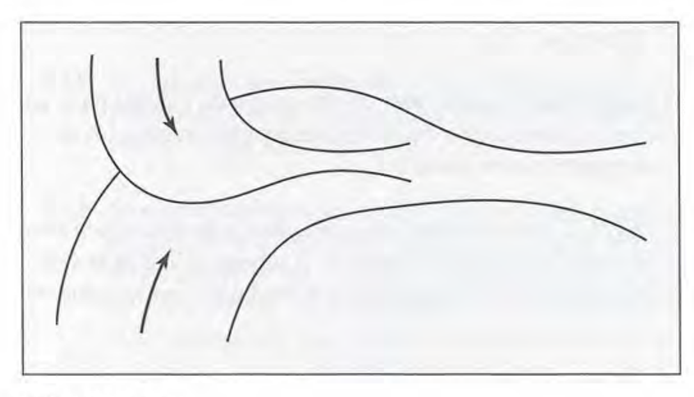


Figura 7.7: Eyector de una sola etapa.

Eyectores

Los eyectores transfieren gases o vapores de un espacio a evacuar y los comprime para descargarlos a una presión mayor. Cuando es posible mezclar los gases o vapores con el fluido impulsor, por lo general los eyectores son más baratos y tienen costos de mantenimiento más bajos que los otros tipos de bombas de vacío. Como se ilustra en la figura 7.7, un eyector consiste en una tobera interna convergente/divergente a través de la cual se alimenta al fluido impulsor (por lo general vapor) y una tobera externa, más grande, a través de la

cual pasan los gases o vapores extraídos y el fluido impulsor. El *momentum* del fluido de alta velocidad, que sale de la tobera impulsora, se transfiere parcialmente a los gases o vapores extraídos, y por lo tanto es menor la velocidad de la mezcla que la del fluido impulsor que sale de la tobera más pequeña. A pesar de eso, ésta es mayor que la rapidez del sonido y, por lo tanto, la tobera más grande actúa como *difusor* convergente/divergente en donde aumenta la presión y disminuye la velocidad, pasando por la rapidez del sonido en la garganta. Aunque para las toberas se aplican las ecuaciones acostumbradas de la energía, el proceso de mezclado es complejo y, por ello, el diseño del eyector es empírico en gran medida.[7]

PROBLEMAS

7.1. El aire se expande adiabáticamente a través de una tobera, desde una velocidad inicial insignificante hasta una velocidad final de 325 m s^{-1}. ¿Cuál es la caída de temperatura del aire, si se supone que éste es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$?

7.2. En el ejemplo 7.5 se encontró una expresión para el coeficiente de Joule/Thomson, $\mu = (\partial T/\partial P)_H$, que lo relaciona con la información de una capacidad calorífica y una ecuación de estado. Desarrolle expresiones similares para las derivadas:

a) $(\partial T/\partial P)_S$; *b*) $(\partial T/\partial V)_U$.

¿Qué se puede decir acerca de los *signos* de estas derivadas? ¿Para qué clase de procesos estas derivadas podrían ser cantidades importantes?

7.3. La termodinámica de la rapidez del sonido *c* se define en la sección 7.1. Demuestre que:

$$c = \sqrt{\frac{VC_P}{\mathcal{M}C_V\kappa}}$$

donde *V* es el volumen *molar* y $\mathcal{M}$ es la masa molar. A qué se reduce este resultado general para: *a*) ¿Un gas ideal? *b*) ¿Un líquido incompresible? ¿Qué sugieren cualitativamente estos resultados acerca de la rapidez del sonido en líquidos con respecto a los gases?

7.4. Entra vapor en una tobera a 800 kPa y 280 °C a una velocidad insignificante y se descarga a una presión de 525 kPa. Suponga expansión isentrópica del vapor dentro de la tobera. ¿Cuál es la velocidad de salida y cuál el área de la sección transversal en la salida de la tobera para una relación de flujo de 0.75 kg s^{-1}?

7.5. Entra vapor en una tobera convergente a 800 kPa y 280 °C con velocidad insignificante. Si la expansión es isentrópica, ¿cuál es la presión mínima que se alcanza en esta tobera y cuál es el área de la sección transversal en la garganta de la tobera con esta presión para una relación de flujo de 0.75 kg s^{-1}?

[7] R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a ed., pp. 10-56 y 10-57, McGraw-Hill, Nueva York, 1997.

7.6. Un gas entra en una tobera convergente a presión P_1 con velocidad insignificante, se expande de manera isentrópica en la tobera y se descarga a una cámara a una presión P_2. Trace gráficas que muestren la velocidad en la garganta y la relación de flujo de la masa como funciones de la relación de presiones P_2/P_1.

7.7. Para una tobera convergente/divergente con velocidad de entrada insignificante en donde la expansión es isentrópica, trace gráficas de la relación de flujo de masa $\dot{m}$, velocidad u y relación entre las áreas A/A_1 en función de la relación de presiones P/P_1. En este caso, A es el área de la sección transversal de la tobera en el punto donde la presión es P y el subíndice 1 denota la entrada de la tobera.

7.8. Un gas ideal con capacidades caloríficas constantes entra en una tobera convergente/divergente con velocidad insignificante. Si éste se expande isentrópicamente dentro de la tobera, demuestre que la velocidad en la garganta está dada por:

$$u^2_{\text{garganta}} = \frac{\gamma R T_1}{M}\left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)$$

donde T_1 es la temperatura del gas que entra en la tobera, M la masa molar y R la constante molar del gas.

7.9. Se expande vapor isentrópicamente en una tobera convergente/divergente, desde las condiciones de entrada de 1 400 kPa, 325 °C y una velocidad insignificante, a una presión de descarga de 140 kPa. En la garganta, el área de la sección transversal mide 6 cm^2. Determine la relación de flujo de la masa del vapor y el estado de éste en la salida de la tobera.

7.10. Se expande vapor adiabáticamente en una tobera desde las condiciones de entrada de 130(psia), 420(°F) y una velocidad de 230(pie)(s)$^{-1}$ a una presión de descarga de 35(psia), donde su velocidad es de 2 000(pie)(s)$^{-1}$. ¿Cuál es el estado del vapor en la salida de la tobera, y cuál es $\dot{S}_G$ para el proceso?

7.11. Se descarga aire desde una tobera adiabática a 15 °C con una velocidad de 580 m s^{-1}. ¿Cuál es la temperatura en la entrada de la tobera si la velocidad de entrada es insignificante? Suponga que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$.

7.12. Se estrangula agua fría a 15 °C desde 5(atm) hasta 1(atm), como en una llave de la cocina. ¿Cuál es el cambio de temperatura del agua? ¿Cuál es el trabajo perdido por kilogramo de agua por día en esta casa? A 15 °C y 1(atm), el coeficiente de expansión volumétrica β para el agua líquida es casi de 1.5×10^{-4} K^{-1}. La temperatura de los alrededores T_σ es de 20 °C. Establezca con cuidado cualquier suposición que realice. Las tablas de vapor son una fuente de información.

7.13. Un gas en condiciones corriente arriba (T_1, P_1) se estrangula a una presión corriente abajo de 1.2 bar. Use la ecuación de Redlich/Kwong para estimar la temperatura corriente abajo y ΔS para uno de los siguientes gases:

a) Dióxido de carbono, con $T_1 = 350$ K y $P_1 = 80$ bar.
b) Etileno, con $T_1 = 350$ K y $P_1 = 60$ bar.
c) Nitrógeno, con $T_1 = 250$ K y $P_1 = 60$ bar.
d) Propano, con $T_1 = 400$ K y $P_1 = 20$ bar.

7.14. Un gas en condiciones corriente arriba, que son dadas por uno de los incisos del problema 7.13 se estrangula a una presión de 1.2 bar. Use la ecuación de Soave/Redlich/Kwong para estimar la temperatura corriente abajo y ΔS del gas.

7.15. Un gas en condiciones corriente arriba, dadas por uno de los incisos del problema 7.13 se estrangula a una presión de 1.2 bar. Use la ecuación de Peng/Robinson para estimar la temperatura corriente abajo y ΔS del gas.

7.16. Para una ecuación de estado explícita en la presión, demuestre que la curva de inversión de Joule/Thompson es el lugar de los estados para los cuales:

$$T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_\rho = \rho\left(\frac{\partial Z}{\partial \rho}\right)_T$$

Aplique esta ecuación a: *a*) la ecuación de van der Waals; *b*) la ecuación de Redlich/Kwong. Analice los resultados.

7.17. Dos tanques no conductores de capacidad calorífica insignificante y de igual volumen contienen inicialmente cantidades idénticas del mismo gas ideal con las mismas T y P. El tanque A descarga a la atmósfera a través de una pequeña turbina en la que el gas se expande isentrópicamente; el tanque B descarga a la atmósfera a través de un tapón poroso. Los dos dispositivos funcionan hasta que se termina la descarga.

a) Cuando se acaba la descarga, ¿la temperatura del tanque A es menor, igual o mayor que la temperatura del tanque B?
b) Cuando las presiones en ambos tanques disminuyen a la mitad de la presión inicial, ¿la temperatura del gas que se descarga de la turbina es menor, igual o mayor que la temperatura del gas que se descarga del tapón poroso?
c) Durante el proceso de descarga, ¿la temperatura del gas que sale de la turbina es menor, igual o mayor que la temperatura del gas que sale del tanque A en el mismo instante?
d) Durante el proceso de descarga, ¿la temperatura del gas que sale del tapón poroso es menor, igual o mayor que la temperatura del gas que sale del tanque B en el mismo instante?
e) Cuando cesa la descarga, ¿la masa del gas que queda en el tanque A es menor, igual o mayor que la masa del gas que queda en el tanque B?

7.18. Una turbina de vapor funciona adiabáticamente a un nivel de potencia de 3 500 kW. El vapor entra en la turbina a 2 400 kPa y 500 °C, y escapa de la turbina como vapor saturado a 20 kPa. ¿Cuál es la cantidad de vapor a través de la turbina y cuál es la eficiencia de la turbina?

7.19. Una turbina funciona adiabáticamente con vapor sobrecalentado, que entra a T_1 y P_1 con una relación de flujo de masa $\dot{m}$. La presión de descarga es P_2 y la eficiencia de la turbina es η. Para uno de los conjuntos de condiciones de operación siguientes, determine la potencia de salida de la turbina, así como la entalpía y la entropía del vapor de descarga.

a) $T_1 = 450$ °C, $P_1 = 8\,000$ kPa, $\dot{m} = 80$ kg s^{-1}, $P_2 = 30$ kPa, $\eta = 0.80$.

b) $T_1 = 550$ °C, $P_1 = 9\,000$ kPa, $\dot{m} = 90$ kg s^{-1}, $P_2 = 20$ kPa, $\eta = 0.77$.
c) $T_1 = 600$ °C, $P_1 = 8\,600$ kPa, $\dot{m} = 70$ kg s^{-1}, $P_2 = 10$ kPa, $\eta = 0.82$.
d) $T_1 = 400$ °C, $P_1 = 7\,000$ kPa, $\dot{m} = 65$ kg s^{-1}, $P_2 = 50$ kPa, $\eta = 0.75$.
e) $T_1 = 200$ °C, $P_1 = 1\,400$ kPa, $\dot{m} = 50$ kg s^{-1}, $P_2 = 200$ kPa, $\eta = 0.75$.
f) $T_1 = 900$°F), $P_1 = 1\,100$(psia), $\dot{m} = 150(\text{lb}_\text{m})(\text{s})^{-1}$, $P_2 = 2$(psia), $\eta = 0.80$.
g) $T_1 = 800$(°F), $P_1 = 1\,000$(psia), $\dot{m} = 100(\text{lb}_\text{m})(\text{s})^{-1}$, $P_2 = 4$(psia), $\eta = 0.75$.

7.20. Gas nitrógeno, inicialmente a 8.5 bar, se expande de manera isentrópica a 1 bar y 150 °C. Suponiendo que el nitrógeno sea un gas ideal, calcule la temperatura *inicial* y el trabajo producido por mol de nitrógeno.

7.21. Los productos de la combustión de un quemador entran en una turbina de gas a 10 bar y 950 °C, y se descargan a 1.5 bar. La turbina funciona adiabáticamente con una eficiencia de 77%. Si se supone que los productos de la combustión son una mezcla de gases ideales con capacidad calorífica de 32 J mol^{-1} K^{-1}, ¿cuál es el trabajo de salida de la turbina por mol de gas y cuál es la temperatura de los gases que se descargan de la turbina?

7.22. De manera adiabática se expande isobutano en una turbina desde 5 000 kPa y 250 °C hasta 500 kPa, con una relación de 0.7 kg mol s^{-1}. Si la eficiencia de la turbina es 0.80, ¿cuál es la potencia de salida de la turbina y cuál es la temperatura del isobutano que sale de ésta?

7.23. La cantidad de vapor a una turbina para una salida variable se controla mediante una válvula de estrangulamiento en la tubería de entrada. Se suministra vapor a la válvula de estrangulamiento a 1 700 kPa y 225 °C. Durante una corrida de prueba, la presión en la entrada de la turbina es 1 000 kPa, el vapor se descarga a 10 kPa con una calidad de 0.95, la proporción de flujo de vapor es 0.5 kg s^{-1} y la potencia de salida de la turbina es 180 kW.

a) ¿Cuáles son las pérdidas de calor de la turbina?
b) ¿Cuál sería la potencia de salida si el vapor suministrado a la válvula de estrangulamiento se expande isentrópicamente a la presión final?

7.24. Gas dióxido de carbono entra en un expansor adiabático a 8 bar y 400 °C y se descarga a 1 bar. Si la eficiencia de la turbina es 0.75, ¿cuál es la temperatura de la descarga y cuál es el rendimiento del trabajo por mol de CO_2? Suponga que el CO_2 es un gas ideal en estas condiciones.

7.25. Pruebas en una turbina adiabática de gas (expansor) producen valores para las condiciones de entrada (T_1, P_1) y para las de salida (T_2, P_2). Suponga gases ideales con capacidades caloríficas constantes y determine la eficiencia de la turbina para uno de los siguientes casos:

a) $T_1 = 500$ K, $P_1 = 6$ bar, $T_2 = 371$ K, $P_2 = 1.2$ bar, $C_P/R = 7/2$.
b) $T_1 = 450$ K, $P_1 = 5$ bar, $T_2 = 376$ K, $P_2 = 2$ bar, $C_P/R = 4$.
c) $T_1 = 525$ K, $P_1 = 10$ bar, $T_2 = 458$ K, $P_2 = 3$ bar, $C_P/R = 11/2$.
d) $T_1 = 475$ K, $P_1 = 7$ bar, $T_2 = 372$ K, $P_2 = 1.5$ bar, $C_P/R = 9/2$.
e) $T_1 = 550$ K, $P_1 = 4$ bar, $T_2 = 403$ K, $P_2 = 1.2$ bar, $C_P/R = 5/2$.

7.26. La eficiencia de una serie particular de turbinas adiabáticas de gas (expansores) se correlaciona con la potencia de salida de acuerdo con la expresión empírica: $\eta = 0.065 + 0.080 \ln |\dot{W}|$ En este caso, $|\dot{W}|$ es el valor absoluto de la potencia de salida *real* en kW. Gas nitrógeno se expande desde las condiciones de entrada de 550 K y 6 bar, hasta una presión de salida de 1.2 bar. Para una relación de flujo molar de 175 mol s^{-1}, ¿cuál es la potencia entregada en kW? ¿Cuál es la eficiencia de la turbina? ¿Cuál es la rapidez de generación de entropía $\dot{S}_G$? Suponga que el nitrógeno es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$.

7.27. Una turbina funciona adiabáticamente con vapor sobrecalentado que entra a 45 bar y 400 °C. Si el vapor de salida debe estar "seco", ¿cuál es la presión de descarga mínima permitida para una eficiencia de la turbina, $\eta = 0.75$? Suponga que la eficiencia es de 0.80. ¿La presión de descarga mínima sería menor o mayor? ¿Por qué?

7.28. Las turbinas se usan para recuperar energía de corrientes líquidas a alta presión. Sin embargo, no se utilizan cuando la corriente de alta presión es un líquido *saturado*. ¿Por qué? Demuestre este hecho determinando el estado corriente abajo, para una expansión isentrópica de agua líquida saturada desde 5 bar hasta una presión final de 1 bar.

7.29. Entra agua líquida en una hidroturbina adiabática a 5(atm) y 15 °C, y se descarga a 1(atm). Estime la potencia de salida de la turbina en J kg^{-1} del agua si su eficiencia es $\eta = 0.55$. ¿Cuál es la temperatura de salida del agua? Suponga que el agua es un líquido incompresible.

7.30. Un expansor funciona adiabáticamente con nitrógeno que entra a T_1 y P_1 con una relación de flujo molar $\dot{n}$. La presión de descarga es P_2 y la eficiencia del expansor es η. Estime la potencia de salida del expansor y la temperatura de la corriente de descarga para uno de los siguientes conjuntos de condiciones de operación.

a) $T_1 = 480$ °C, $P_1 = 6$ bar, $\dot{n} = 200$ mol s^{-1}, $P_2 = 1$ bar, $\eta = 0.80$.
b) $T_1 = 400$ °C, $P_1 = 5$ bar, $\dot{n} = 150$ mol s^{-1}, $P_2 = 1$ bar, $\eta = 0.75$.
c) $T_1 = 500$ °C, $P_1 = 7$ bar, $\dot{n} = 175$ mol s^{-1}, $P_2 = 1$ bar, $\eta = 0.78$.
d) $T_1 = 450$ °C, $P_1 = 8$ bar, $\dot{n} = 100$ mol s^{-1}, $P_2 = 2$ bar, $\eta = 0.85$.
e) $T_1 = 900$(°F), $P_1 = 95$(psia), $\dot{n} = 0.5$(lb mol)(s)$^{-1}$, $P_2 = 15$(psia), $\eta = 0.80$.

7.31. ¿Cuál es la cantidad de trabajo ideal para el proceso de expansión del ejemplo 7.6? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso? ¿Cuál es la rapidez de generación de entropía $\dot{S}_G$? ¿A qué es igual $\dot{W}_{\text{perdido}}$? Considere $T_\sigma = 300$ K.

7.32. Se descarga gas a 400 °C y 1 bar desde un motor de combustión interna fluye a una proporción de 125 mol s^{-1} en una caldera de calor residual, donde se genera vapor saturado a una presión de 1 200 kPa. El agua entra en la caldera a 20 °C (T_σ), y los gases de escape se enfrían a la temperatura de vapor, más o menos 10 °C. La capacidad calorífica de los gases de escape es $C_P/R = 3.34 + 1.12 \times 10^{-3}$ T/K. El vapor fluye hacia una turbina adiabática y se descarga a una presión de 25 kPa. Si la eficiencia de la turbina η es de 72%,

a) ¿Cuál es $\dot{W}_s$, la potencia de salida de la turbina?

b) ¿Cuál es la eficiencia termodinámica de la combinación caldera/turbina?

c) Determine $\dot{S}_G$ para la caldera y la turbina.

d) Exprese $\dot{W}_{perdido}$(caldera) y $\dot{W}_{perdido}$(turbina) como fracciones de $|\dot{W}_{ideal}|$, el trabajo ideal del proceso.

7.33. Un compresor pequeño de aire adiabático se usa para bombear aire hacia un tanque aislado de 20 m^3. El tanque contiene inicialmente aire a 25 °C y 101.33 kPa, exactamente las condiciones con las que entra el aire en el compresor. El proceso de bombeo continúa hasta que la presión en el tanque alcanza los 1 000 kPa. Si el proceso es adiabático y la compresión es isentrópica, ¿cuál es el trabajo de flecha del compresor? Suponga que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$.

7.34. 2.5 kg s^{-1} de vapor saturado a 125 kPa se comprime de manera adiabática en un compresor centrífugo a 700 kPa. La eficiencia del compresor es 78%. ¿Cuál es la potencia requerida del compresor y cuáles son la entalpía y la entropía del vapor en el estado final?

7.35. Un compresor funciona adiabáticamente con aire que entra a T_1 y P_1 con una relación de flujo molar $\dot{n}$. La presión de descarga es P_2 y la eficiencia del compresor es η. Estime la potencia que requiere el compresor y la temperatura de la corriente de descarga para uno de los conjuntos de condiciones de operación siguientes.

a) $T_1 = 25$ °C, $P_1 = 101.33$ kPa, $\dot{n} = 100$ mol s^{-1}, $P_2 = 375$ kPa, $\eta = 0.75$.

b) $T_1 = 80$ °C, $P_1 = 375$ kPa, $\dot{n} = 100$ mol s^{-1}, $P_2 = 1\,000$ kPa, $\eta = 0.70$.

c) $T_1 = 30$ °C, $P_1 = 100$ kPa, $\dot{n} = 150$ mol s^{-1}, $P_2 = 500$ kPa, $\eta = 0.80$.

d) $T_1 = 100$ °C, $P_1 = 500$ kPa, $\dot{n} = 50$ mol s^{-1}, $P_2 = 1\,300$ kPa, $\eta = 0.75$.

e) $T_1 = 80$(°F), $P_1 = 14.7$(psia), $\dot{n} = 0.5$(lb mol)(s)$^{-1}$, $P_2 = 55$(psia), $\eta = 0.75$.

f) $T_1 = 150$(°F), $P_1 = 55$(psia), $\dot{n} = 0.5$(lb mol)(s)$^{-1}$, $P_2 = 135$(psia), $\eta = 0.70$.

7.36. Se comprime gas amoniaco desde 21 °C y 200 kPa hasta 1 000 kPa en un compresor adiabático con una eficiencia de 0.82. Estime la temperatura final, el trabajo requerido y el cambio de entropía del amoniaco.

7.37. Se comprime 1 kg mol s⁻1 de propileno adiabáticamente desde 11.5 bar y 30 °C hasta 18 bar. Si la eficiencia del compresor es 0.8, ¿cuál es la potencia requerida del compresor y cuál es la temperatura de descarga del propileno?

7.38. Se comprime 1.5 kmol s^{-1} de metano adiabáticamente en la tubería de una estación de bombeo, desde 3 500 kPa y 35 °C hasta 5 500 kPa. Si la eficiencia del compresor es 0.78, ¿cuál es la potencia requerida del compresor y cuál es la temperatura de descarga del metano?

7.39. ¿Cuál es el trabajo ideal para el proceso de compresión del ejemplo 7.9? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso? ¿Cuáles son los valores de S_G y $W_{perdido}$? Considere $T_\sigma = 293.15$ K.

7.40. Un *ventilador* es (en efecto) un compresor de gas que mueve grandes volúmenes de aire a baja presión a través de pequeñas diferencias de presión (1 a 15 kPa). La ecuación de diseño común es:

$$\dot{W} = \dot{n}\frac{RT_1}{\eta P_1}\Delta P$$

donde el subíndice 1 denota las condiciones de entrada y η es la eficiencia con respecto a la operación isentrópica. Desarrolle esta ecuación. También demuestre cómo se deduce a partir de la ecuación común para la compresión de un gas ideal con capacidades caloríficas constantes.

7.41. Para un compresor de gas adiabático, la eficiencia con respecto a la operación isentrópica η es una medida de las irreversibilidades internas; así, la rapidez de generación de la entropía sin dimensiones es $S_G/R \equiv \dot{S}_G/\dot{n}R$. Suponiendo que el gas es ideal con capacidades caloríficas constantes, demuestre que η y S_G/R están relacionadas por medio de la expresión:

$$\frac{S_G}{R} = \frac{C_P}{R}\ln\left(\frac{\eta + \pi - 1}{\eta\pi}\right)$$

donde $\pi \equiv (P_2/P_1)^{R/C_P}$

7.42. Se comprime aire de 1(atm) y 35 °C en un compresor oscilante por etapa (con interenfriamiento) a una presión final de 50(atm). Para cada etapa, la temperatura de entrada del gas es 35 °C y la temperatura máxima permisible de salida es 200 °C. La potencia mecánica es la misma para todas las etapas y la eficiencia isentrópica es 65% en cada etapa. La relación de flujo volumétrico del aire es 0.5 m^3 s^{-1} a la entrada de la primera etapa.

a) ¿Cuántas etapas se necesitan?
b) ¿Cuál es el requisito de potencia mecánica por etapa?
c) ¿Cuál es el calor útil para cada interenfriador?
d) El agua es el refrigerante para los interenfriadores. Entra a 25 °C y sale a 45 °C. ¿Cuál es la cantidad de agua de enfriamiento por cada interenfriador?

Suponga que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$.

7.43. Demuestre que el requerimiento de potencia para un gas comprimido es más pequeño cuando el gas es más complejo. Suponga valores fijos de $\dot{n}$, η, T_1, P_1 y P_2, y que el gas es ideal con capacidades caloríficas constantes.

7.44. Experimentos con un compresor adiabático de gas producen valores para las condiciones de entrada (T_1, P_1) y de salida (T_2, P_2). Suponiendo gases ideales con capacidades caloríficas constantes, determine la eficiencia del compresor para una de las condiciones siguientes:

a) $T_1 = 300$ K, $P_1 = 2$ bar, $T_2 = 464$ K, $P_2 = 6$ bar, $C_P/R = 7/2$.
b) $T_1 = 290$ K, $P_1 = 1.5$ bar, $T_2 = 547$ K, $P_2 = 5$ bar, $C_P/R = 5/2$.
c) $T_1 = 295$ K, $P_1 = 1.2$ bar, $T_2 = 455$ K, $P_2 = 6$ bar, $C_P/R = 9/2$.
d) $T_1 = 300$ K, $P_1 = 1.1$ bar, $T_2 = 505$ K, $P_2 = 8$ bar, $C_P/R = 11/2$.
e) $T_1 = 305$ K, $P_1 = 1.5$ bar, $T_2 = 496$ K, $P_2 = 7$ bar, $C_P/R = 4$.

7.45. Se comprime aire en un compresor de flujo estable, entra a 1.2 bar y 300 K, y sale a 5 bar y 500 K. La operación es *no* adiabática, con transferencia de calor a los alrededores a 295 K. Para el mismo cambio de estado del aire, ¿el requerimiento de potencia mecánica por mol del aire es mayor o menor para una operación no adiabática que para una adiabática? ¿Por qué?

7.46. Un calentador doméstico produce un gran exceso de vapor a baja presión [50(psig), 5(°F) sobrecalentado]. Se propone una modificación: primero el vapor a baja presión recorrería a través de un compresor adiabático de flujo estable, produciendo vapor a presión media [150(psig)]. Un joven ingeniero expresa su preocupación de que la compresión dé como resultado la formación de agua líquida, dañando el compresor. ¿Existe motivo para preocuparse? *Sugerencia*: Haga referencia al diagrama de Mollier de la figura 6.4.

7.47. Una bomba funciona en forma adiabática con agua líquida entrando a T_1 y P_1 con una relación de flujo de masa $\dot{m}$. La presión de descarga es P_2 y la eficiencia de la bomba es η. Para uno de los conjuntos de condiciones de operación siguientes, determine el requerimiento de potencia de la bomba y la temperatura de descarga del agua desde la bomba.

a) $T_1 = 25°\text{C}$, $P_1 = 100$ kPa, $\dot{m} = 20 \text{ kg s}^{-1}$, $P_2 = 2{,}000$ kPa, $\eta = 0.75$, $\beta = 257.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
b) $T_1 = 90°\text{C}$, $P_1 = 200$ kPa, $\dot{m} = 30 \text{ kg s}^{-1}$, $P_2 = 5{,}000$ kPa, $\eta = 0.70$, $\beta = 696.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
c) $T_1 = 60°\text{C}$, $P_1 = 20$ kPa, $\dot{m} = 15 \text{ kg s}^{-1}$, $P_2 = 5{,}000$ kPa, $\eta = 0.75$, $\beta = 523.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
d) $T_1 = 70(°\text{F})$, $P_1 = 1(\text{atm})$, $\dot{m} = 50(\text{lb}_\text{m})(\text{s})^{-1}$, $P_2 = 20(\text{atm})$, $\eta = 0.70$, $\beta = 217.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.
e) $T_1 = 200(°\text{F})$, $P_1 = 15(\text{psia})$, $\dot{m} = 80(\text{lb}_\text{m})(\text{s})^{-1}$, $P_2 = 1{,}500(\text{psia})$, $\eta = 0.75$, $\beta = 714.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

7.48. ¿Cuál es el trabajo ideal para el proceso de bombeo del ejemplo 7.10? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica del proceso? ¿A qué es igual S_G? ¿Cuál es el W_{perdido}? Considere $T_\sigma = 300$ K.

7.49. Demuestre que los puntos en la curva de inversión de Joule/Thomson [para los que $\mu = (\partial T/\partial P)_H = 0$] también son caracterizados por cada una de las siguientes expresiones:

a) $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = 0$; *b)* $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$; *c)* $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T}$; *d)* $\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_P = 0$;

e) $V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$

7.50. De acuerdo con el problema 7.3, la termodinámica de la rapidez del sonido c depende de la ecuación de estado *PVT*. Demuestre cómo pueden emplearse las mediciones de la rapidez del sonido para calcular el segundo coeficiente virial B de un gas. Suponga que se aplica la ecuación (3.38) y que la relación C_P/C_V está dada por su valor de gas ideal.

7.51. El comportamiento de gas real en la maquinaria de turbinas en ocasiones se adapta de manera empírica por medio de la expresión $\dot{W} = \langle Z \rangle \dot{W}^{ig}$, donde $\dot{W}^{ig}$ es la potencia mecánica del gas ideal y $\langle Z \rangle$ es un valor promedio que es convenientemente definido del factor de compresibilidad.

a) Explique racionalmente esta expresión.

b) Planee un ejemplo incorporando el comportamiento de gas real en una turbina mediante propiedades residuales y determine un valor numérico de $\langle Z \rangle$ para el ejemplo.

7.52. Se captura la información de operación para una turbina de aire. De una corrida en particular, P_1 = 8 bar, T_1 = 600 K y P_2 = 1.2 bar. No obstante, la temperatura de salida que se registra es poco legible; podría ser T_2 = 318, 348 o 398 K. ¿Cuál de éstas debería ser? Para las condiciones observadas considere que el aire es un gas ideal con $C_P = (7/2)R$ constante.

7.53. Benceno líquido a 25 °C y 1.2 bar se convierte en vapor a 200 °C y 5 bar en un proceso de flujo estable de dos etapas: compresión por medio de una bomba a 5 bar, seguido por vaporización en un intercambiador de calor en contraflujo. Determine los requerimientos de potencia de la bomba y el rendimiento del intercambiador en kJ mol^{-1}. Suponga una eficiencia de la bomba de 70% y considere al vapor de benceno como un gas ideal con C_P = 105 J mol^{-1} K^{-1} constante.

7.54. Benceno líquido a 25 °C y 1.2 bar se convierte en vapor a 200 °C y 5 bar en un proceso de flujo estable de dos etapas: vaporización en un intercambiador de calor en contraflujo a 1.2 bar, seguido de una compresión como un gas a 5 bar. Determine el rendimiento del intercambiador y los requerimientos de potencia del compresor en kJ mol^{-1}. Suponga una eficiencia de compresor de 75% y considere al vapor de benceno como un gas ideal con C_P = 105 J mol^{-1} K^{-1} constante.

7.55. De los procesos propuestos en los problemas 7.53 y 7.54, ¿cuál recomendaría usted, y por qué?

7.56. Los líquidos que se mencionan a continuación a 25 °C se encuentran completamente vaporizados a 1(atm) en un intercambiador de calor de contracorriente. El medio de calentamiento es el vapor saturado, disponible a cuatro presiones: 4.5, 9, 17 y 33 bar. ¿De la diversidad de condiciones del vapor cuál es la más apropiada para cada caso? Suponga una aproximación mínima ΔT de 10 °C en el intercambiador de calor.

a) Benceno; *b*) *n*-Decano; *c*) Etilenglicol; *d*) *o*-Xileno

7.57. Cien (100) kmol hr^{-1} de etileno se comprimen desde 1.2 bar y 300 K hasta 6 bar mediante un compresor impulsado por un motor eléctrico. Determine el costo capital C de la unidad. Considere al etileno como un gas ideal con C_P = 50.6 J mol^{-1} K^{-1} constante.

Datos: η (compresor) = 0.70

C(compressor)/\$ = $3.040(\dot{W}_S/\text{kW})^{0.952}$

donde $\dot{W}_S \equiv$ potencia isentrópica que se requiere para el compresor.

C(motor)/\$ = $380(|\dot{W}_e|/\text{kW})^{0.855}$

donde $\dot{W}_e \equiv$ potencia de eje *trasmitida* por el motor.

7.58. Cuatro clases diferentes de impulsores para compresores de gas son: motores eléctricos, expansores de gas, turbinas de vapor y máquinas de combustión interna. Sugiera en qué momento es más apropiado cada uno de estos. ¿Cómo estimaría los costos para cada uno de estos impulsores? Ignore cuestiones adicionales tales como mantenimiento, gastos de operación y gastos en general.

7.59. Se proponen dos esquemas para la reducción en la presión del gas de etileno a 375 K y 18 bar hasta 1.2 bar en un proceso de flujo uniforme:

a) Pasarlo a través de una válvula de estrangulación, reguladora.
b) Enviarlo a través de un expansor adiabático con 70% de eficiencia.

Para cada proposición, determine la temperatura de descarga y la rapidez de generación de entropía en J mol^{-1} K^{-1}. ¿Cuál es la salida de potencia para la propuesta *b*) en kJ mol^{-1}? Discuta los puntos a favor y en contra de las dos propuestas. No haga la suposición de que son gases ideales.

7.60. Una corriente de hidrocarburo gas a 500 °C se enfría al combinarlo de manera continua con una corriente de aceite ligero en una torre adiabática. Este aceite ligero entra como un líquido a 25 °C; en tanto, el flujo combinado sale como un gas a 200 °C.

a) Dibuje un diagrama de flujo cuidadosamente señalizado para el proceso.
b) Si *F* y *D* denotan, respectivamente, la masa molar de hidrocarburo gas caliente y el aceite ligero, haga uso de los datos que se proporcionan a continuación para determinar un valor numérico para la proporción aceite-gas *D*/*F*. Explique su análisis.
c) ¿Cuál es la ventaja de enfriamiento del hidrocarburo gas con un *líquido* en vez de hacerlo con otro gas (de enfriamiento)? Proporcione una explicación.

Datos: C_P^v (promedio) = 150 J mol^{-1} K^{-1} para el hidrocarburo gas.
C_P^v (promedio) = 200 J mol^{-1} K^{-1} para el vapor de aceite.
ΔH^{lv} (aceite) = 35 000 J mol^{-1} a 25°C.

Capítulo 8

Generación de potencia a partir del calor

A excepción de la energía nuclear, el Sol es la fuente primaria de toda la energía mecánica utilizada por la humanidad. Es sorprendente la cantidad total de energía solar que llega a la Tierra, aun cuando la cantidad con la cual incide sobre un metro cuadrado de superficie es mínima. Se necesita recolectar la energía de una gran área para hacer conveniente su consumo en cualquier producción de trabajo a gran escala. A pesar de eso, las celdas fotovoltaicas solares se utilizan para generar energía eléctrica en aplicaciones especiales a pequeña escala. La radiación solar también encuentra aplicación directa para el calentamiento del agua y de edificios, en la generación de altas temperaturas, en la industria metalúrgica (hornos solares), así como en la evaporación del agua para la producción de sal.

La energía cinética asociada con los vientos atmosféricos se utiliza cada vez más en algunos lugares donde es posible producir potencia por medio de grandes molinos de viento. La energía potencial de las mareas es otra fuente de energía, pero su producción es mínima en comparación con la demanda de energía mundial. No obstante, en algún momento todas estas alternativas serán indispensables.

Una gran cantidad de energía hidroeléctrica se genera por la conversión de la energía potencial del agua en trabajo, un proceso que en principio se puede lograr con una eficiencia de 100%. De cualquier modo, hasta ahora las fuentes de energía más importantes son la energía química (molecular) de los combustibles y la energía nuclear. Las instalaciones a *gran escala* para este propósito dependen del desprendimiento del calor y su consecutiva conversión parcial en trabajo. A pesar del perfeccionamiento en el diseño del equipo, la eficiencia de conversión no se aproxima a 100%. Lo anterior es una consecuencia de la segunda ley. La eficiencia de las plantas convencionales de energía de vapor por combustibles fósiles rara vez excede 35%. Sin embargo, es posible lograr eficiencias mayores a 50% en plantas de ciclo combinado con generación de energía dual:

- A partir de turbinas de gas de tecnología avanzada.
- A partir de ciclos de potencia de vapor que funcionan con el calor recuperado de los gases que salen calientes de la turbina.

Un dispositivo común para la transformación directa de energía química a eléctrica, sin la generación intermedia de calor, es la celda electroquímica; por ejemplo, una batería como la *celda de combustible* en la que se suministran en forma continua los reactivos a los electrodos. La más exitosa es una celda en la que el hidrógeno reacciona con el oxígeno para producir agua mediante una transformación electroquímica. La eficiencia puede alcanzar 85%, una mejoría notable sobre los procesos que convierten primero la energía química en calor. Se trata de una tecnología con aplicación fundamental en el transporte, aunque es posible encontrarle mejores aplicaciones. Su fundamento teórico se considera en la sección 13.10.

En una planta de energía convencional, la energía molecular del combustible se libera durante un proceso de combustión. La función del dispositivo de generación de trabajo es transformar parte del calor de combustión en energía mecánica. En una planta de energía nuclear el proceso de fisión libera la energía de los núcleos del átomo, en forma de calor, que a continuación se transforma parcialmente en trabajo. Por esto, el análisis termodinámico de las máquinas térmicas, como se presenta en este capítulo, se aplica tanto a las plantas de energía convencional (combustible fósil) como a las de energía nuclear.

La planta de energía de vapor es una máquina térmica a gran escala, en la cual el fluido de trabajo (H_2O) fluye sucesivamente en estado estacionario a través de una bomba, una caldera, una turbina y un condensador en un proceso cíclico (sección 5.2). El fluido de trabajo está separado de la fuente de calor y éste se transfiere a través de una frontera física. En una planta de combustión a fuego directo del combustible fósil, los gases de combustión están separados del vapor por medio de las paredes de la tubería de la caldera.

Otra forma de máquina térmica es la de combustión *interna*, donde las altas temperaturas se logran directamente por conversión de la energía química de un combustible en energía interna dentro de un dispositivo productor de trabajo. Los ejemplos son los motores Otto y Diesel, así como la turbina de gas.[1]

Este capítulo se dedica al análisis de varios ciclos de las máquinas térmicas comunes.

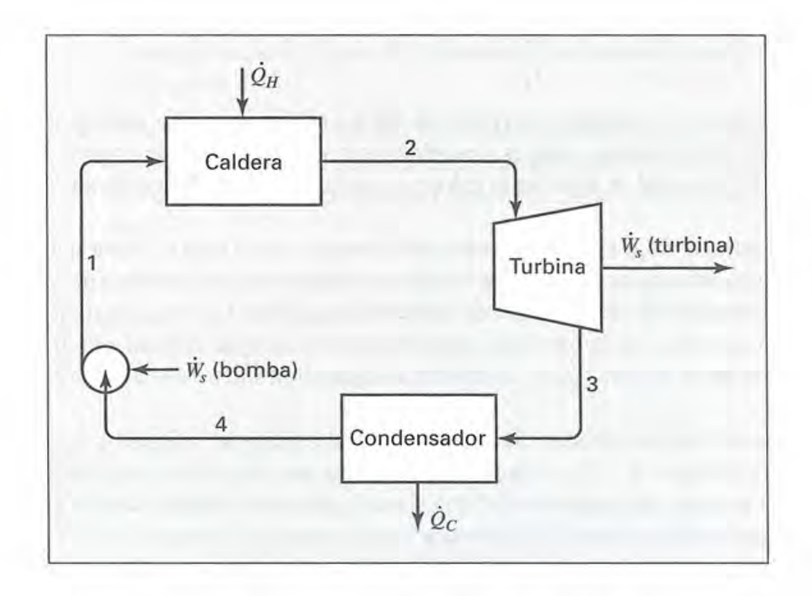


Figura 8.1: Una planta simple de energía de vapor.

8.1 PLANTA DE ENERGÍA DE VAPOR

El ciclo de la máquina de Carnot, descrito en la sección 5.2, funciona de manera reversible y consta de dos etapas isotérmicas conectadas por dos etapas adiabáticas. En la etapa isotérmica, a mayor temperatura T_H, el calor $|Q_H|$ se absorbe por el fluido de trabajo de la máquina; y en la etapa isotérmica, a menor temperatura T_C,

[1] Los detalles de las plantas de energía de vapor y los motores de combustión interna se pueden encontrar en E. B. Woodruff, H. B. Lammers y T. S. Lammers, *Steam Plant Operation*, 6a ed., Mc Graw- Hill, Nueva York, 1992; y C. F. Taylor, *The Internal Combustion Engine in Theory and Practice: Thermodynamics, Fluid Flow, Performance*, MIT Press, Boston, 1984.

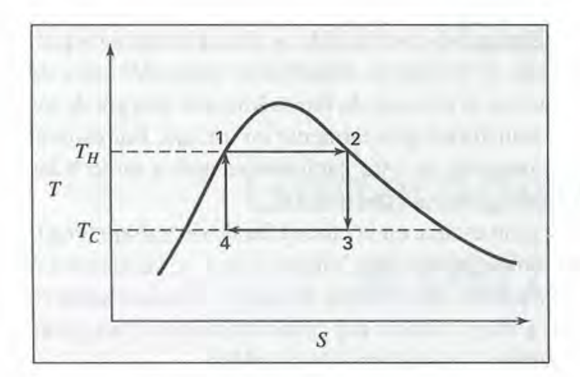


Figura 8.2: Ciclo de Carnot en un diagrama TS.

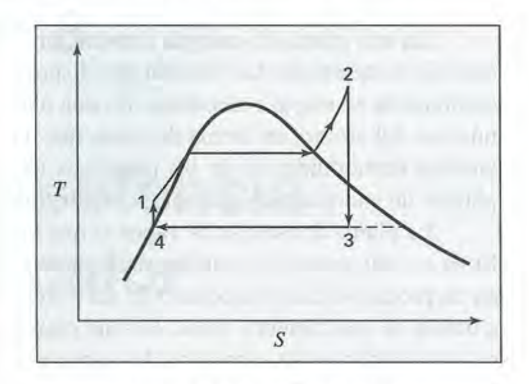


Figura 8.3: Ciclo de Rankine.

el calor $|Q_C|$ es desechado por el fluido. El trabajo producido es $|W| = |Q_H| - |Q_C|$ y la eficiencia térmica de la máquina de Carnot es:

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{5.8}$$

Sin duda, η se incrementa conforme T_H aumenta y T_C disminuye. A pesar de que las eficiencias de las máquinas térmicas prácticas son reducidas por las irreversibilidades, aún es verdadero que sus eficiencias se acentúan cuando se aumenta la temperatura promedio a la cual se absorbe el calor y cuando disminuye la temperatura promedio a la cual se disipa el calor.

La figura 8.1 muestra un proceso simple de flujo estable en estado estacionario, en el cual el vapor que genera una caldera se expande en una turbina adiabática para producir trabajo. La corriente de descarga de la turbina pasa a un condensador, del cual se bombea adiabáticamente de regreso a la caldera. La energía producida por la turbina es mucho mayor que la que requiere la bomba, y la salida neta de energía es igual a la diferencia entre la rapidez de entrada del calor en la caldera $|\dot{Q}_H|$ y la rapidez de desprendimiento de calor en el condensador $|\dot{Q}_C|$.

Los procesos que suceden conforme el fluido de trabajo circula alrededor del ciclo de la figura 8.1 se representan por líneas en el diagrama TS de la figura 8.2. La secuencia de las líneas que se exhiben conforma el ciclo de *Carnot*. La etapa $1 \rightarrow 2$ es el proceso de vaporización que tiene lugar en la caldera, donde el agua líquida saturada absorbe calor a temperatura constante T_H y produce vapor saturado. La etapa $2 \rightarrow 3$ es una expansión adiabática, reversible de vapor saturado dentro de la región de dos fases, para producir una mezcla de líquido y vapor saturados a T_C. Esta expansión isentrópica se representa por una línea vertical. La etapa $3 \rightarrow 4$ es un proceso de condensación parcial donde el calor se rechaza a T_C. La etapa $4 \rightarrow 1$ regresa el ciclo a su origen, lo cual produce agua líquida saturada en el punto 1. Es un proceso de compresión isentrópica representado por una línea vertical.

El ciclo Rankine

La eficiencia térmica del apenas descrito ciclo de Carnot se da por la ecuación (5.8). Como un ciclo reversible, bien podría servir como un estándar de comparación para las modernas plantas de energía de vapor. De cualquier modo, en la operación del equipo se cuidan severas dificultades prácticas para realizar las etapas $2 \rightarrow 3$ y $4 \rightarrow 1$. Las turbinas que reciben el vapor saturado producen una descarga con alto contenido líquido, que

causa severos problemas de erosión.[2] Incluso es más difícil el diseño de una bomba que recibe una mezcla de líquido y vapor (punto 4) y descarga un líquido saturado (punto 1). Por estas razones se considera como estándar a un modelo de ciclo alternativo, al menos para las plantas de energía que queman combustible fósil. Es el llamado *ciclo Rankine* y difiere en dos aspectos importantes del ciclo de la figura 8.2. Primero, la etapa de calentamiento $1 \to 2$ es llevada más allá de la vaporización, a fin de producir vapor sobrecalentado; en segundo lugar, la etapa de enfriamiento $3 \to 4$ causa una condensación completa, produciendo líquido saturado para bombearlo a la caldera. En consecuencia, el ciclo Rankine consiste en las cuatro etapas que se presentan en la figura 8.3 y se describen a continuación:

- $1 \to 2$ Proceso de calentamiento a presión constante en una caldera. La etapa se halla a lo largo de una isobara (la presión de la caldera) y consta de tres secciones: calentamiento del agua líquida subenfriada hasta su temperatura de saturación, vaporización a temperatura y presión constantes, y sobrecalentamiento del vapor a una temperatura muy por arriba de su temperatura de saturación.
- $2 \to 3$ Expansión adiabática (isentrópica), reversible, del vapor en una turbina hasta la presión del condensador. La etapa normalmente cruza la curva de saturación, lo cual produce una descarga húmeda. De cualquier modo, el sobrecalentamiento realizado en la etapa $1 \to 2$ desplaza la línea vertical a la derecha en la figura 8.3, lo suficiente para que el contenido de humedad no sea muy grande.
- $3 \to 4$ Proceso a presión y a temperatura constantes en un condensador para producir líquido saturado en el punto 4.
- $4 \to 1$ Bombeo adiabático (isentrópico) reversible del líquido saturado hasta la presión de la caldera, que produce líquido comprimido (subenfriado). La línea vertical (cuya longitud se exagera en la figura 8.3) es muy corta, porque es pequeña la elevación de temperatura asociado con la compresión de un líquido.

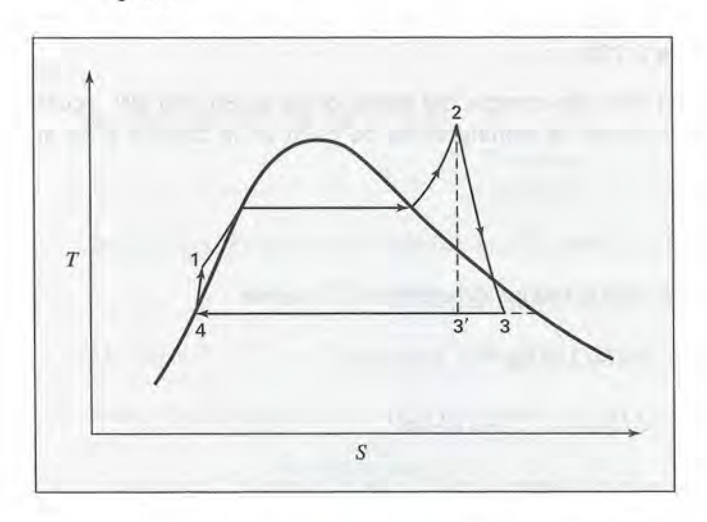


Figura 8.4: Ciclo de potencia práctico simple.

Las plantas de energía se pueden construir para que funcionen en un ciclo que se desvía del ciclo de Rankine, debido sólo a las irreversibilidades de la producción de trabajo y las etapas que lo requieren. La fi-

[2] No obstante, las plantas de energía nuclear actuales generan vapor saturado y funcionan con turbinas diseñadas para expeler líquido en diferentes etapas de la expansión.

gura 8.4 ilustra en las etapas 2 → 3 y 4 → 1 los efectos de estas irreversibilidades. Las líneas verticales no son más largas, sino que tienden a estar en la dirección en que la entropía aumenta. La descarga de la turbina normalmente es húmeda, pero mientras el contenido de humedad sea menor del 10%, no son serios los problemas de erosión. Se puede presentar un leve subenfriamiento del condensado en el condensador, pero sin consecuencias.

La caldera se emplea para transferir calor de un combustible que se quema (o de un reactor nuclear) al ciclo, y el condensador transfiere el calor del ciclo a los alrededores. Al ignorar los cambios en las energías cinética y potencial se reducen las relaciones de energía, y las ecuaciones (2.31) y (2.32) para cualquier caso son:

$$\dot{Q} = \dot{m}\,\Delta H \qquad (8.1) \qquad\qquad Q = \Delta H \qquad (8.2)$$

Los cálculos de la turbina y la bomba se tratan con detalle en las secciones 7.2 y 7.3.

Ejemplo 8.1

Se alimenta una turbina con el vapor que se genera en una planta de energía a una presión de 8 600 kPa y una temperatura de 500 °C. La descarga de la turbina entra al condensador a 10 kPa, donde se condensa a líquido saturado que a continuación se bombea a la caldera.

a) ¿Cuál es la eficiencia térmica de un ciclo Rankine que funciona en estas condiciones?

b) ¿Cuál es la eficiencia térmica de un ciclo práctico que funciona en estas condiciones si la eficiencia de la turbina y de la bomba es de 0.75?

c) Si las condiciones de funcionamiento del ciclo de energía del inciso *b*) es de 80 000 kW, ¿cuál es la cantidad de vapor y cuáles las relaciones de transferencia de calor en la caldera y en el condensador?

Solución 8.1

a) La turbina funciona en iguales condiciones que la turbina del ejemplo 7.6, donde:

$$(\Delta H)_S = -1\,274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Así que: $$W_s \text{ (isentrópico)} = (\Delta H)_S = -1\,274.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por otra parte, la entalpía al final de la expansión isentrópica H_2', en el ejemplo 7.6 en este caso es:

$$H_3' = 2\,117.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La entalpía del líquido saturado a 10 kPa (y $t^{sat} = 45.83$ °C) es:

$$H_4 = 191.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De este modo, al aplicar la ecuación (8.2) al condensador,

$$Q(\text{condensador}) = H_4 - H_3' = 191.8 - 2\,117.4 = -1\,925.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

donde el signo menos significa que el calor fluye hacia fuera del sistema.

La bomba funciona esencialmente en idénticas condiciones que la bomba del ejemplo 7.10, donde:

$$W_s(\text{isentrópico}) = (\Delta H)_S = 8.7 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De donde,
$$H_1 = H_4 + (\Delta H)_S = 191.8 + 8.7 = 200.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La entalpía del vapor sobrecalentado a 8 600 kPa y 500 °C es:

$$H_2 = 3\,391.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Al aplicar la ecuación (8.2) a la caldera,

$$Q(\text{caldera}) = H_2 - H_1 = 3\,391.6 - 200.5 = 3\,191.1 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El trabajo neto del ciclo Rankine es la suma del trabajo de la turbina y el de la bomba:

$$W_s(\text{Rankine}) = -1\,274.2 + 8.7\,0 - 1\,265.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Este resultado por supuesto también es:

$$W_s(\text{Rankine}) = -Q(\text{caldera}) - Q(\text{condensador})$$

$$= -3\,191.1 + 1\,925.6 = -1\,265.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La eficiencia térmica del ciclo es:

$$\eta = \frac{|W_s(\text{Rankine})|}{Q(\text{caldera})} = \frac{1\,265.5}{3\,191.1} = 0.3966$$

b) Con una eficiencia de la turbina de 0.75, por lo tanto, también del ejemplo 7.6:

$$W_s(\text{turbina}) = \Delta H = -955.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De donde
$$H_3 = H_2 + \Delta H = 3\,391.6 - 955.6 = 2\,436.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Para el condensador,

$$Q(\text{condensador}) = H_4 - H_3 = 191.8 - 2\,436.0 = -2\,244.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por el ejemplo 7.10 para la bomba,

$$W_s(\text{bomba}) = \Delta H = 11.6 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Debido a eso el trabajo neto del ciclo es:

$$\dot{W}_s(\text{neto}) = -955.6 + 11.6 = -944.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

y $$H_1 = H_4 + \Delta H = 191.8 + 11.6 = 203.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

En seguida $$Q(\text{caldera}) = H_2 - H_1 = 3\,391.6 - 203.4 = 3\,188.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

De este modo, la eficiencia térmica del ciclo es:

$$\eta = \frac{|W_s(\text{neto})|}{Q(\text{caldera})} = \frac{944.0}{3.188.2} = 0.2961$$

la cual se puede comparar con el resultado del inciso *a*).

c) Para una potencia de salida de 80 000 kW:

$$\dot{W}_s(\text{neto}) = \dot{m} W_s\ (\text{neto})$$

o $$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s(\text{neto})}{W_s(\text{neto})} = \frac{-80\,000 \text{ kJ s}^{-1}}{-944.0 \text{ kJ kg}^{-1}} = 84.75 \text{ kg s}^{-1}$$

Por lo tanto, por la ecuación (8.1),

$$\dot{Q}(\text{caldera}) = (84.75)(3\,188.2) = 270.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

$$\dot{Q}(\text{condensador}) = (84.75)(-2\,244.2) = -190.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

Observe que $$\dot{Q}(\text{caldera}) + \dot{Q}(\text{condensador}) = -\dot{W}_s(\text{neto})$$

El ciclo regenerativo

La eficiencia térmica de un ciclo de energía de vapor se incrementa cuando la presión y, por lo tanto, la temperatura de vaporización, aumentan en la caldera. También se incrementa por aumentar el sobrecalentamiento en la misma. De esa manera, las presiones y temperaturas altas en la caldera propician importantes eficiencias. De cualquier modo, dichas condiciones incrementan la inversión de capital en la planta, ya que requieren de una construcción más pesada y materiales de construcción más costosos. Además, tales costos aumentan más rápido conforme se imponen condiciones más severas. Como resultado, en la práctica resulta raro que las plantas de energía funcionen a presiones muy superiores a 10 000 kPa o a temperaturas muy por arriba de los 600 °C. La eficiencia térmica de una planta de energía se incrementa cuando la presión y por lo tanto la temperatura en el condensador se reduce. De cualquier modo, la temperatura de condensación debe ser mayor que la temperatura del medio de enfriamiento, que usualmente es agua y se controla por las condiciones geográficas y locales del clima. Las plantas de energía funcionan universalmente con presiones del condensador tan bajas como resulte práctico.

Las plantas de energía más modernas funcionan sobre un ciclo Rankine modificado, que incorpora calentadores de agua de alimentación. El agua del condensador, antes de que sea bombeada directamente de regreso a la caldera, se calienta a través del vapor extraído de la turbina. Este proceso se hace normalmente en diversas etapas, con el vapor tomado de la turbina en varios estados intermedios de la expansión. En la figura 8.5 se presenta un ordenamiento con cuatro calentadores del agua de alimentación. Las condiciones de operación indicadas en esta figura y descritas en los párrafos siguientes son representativas, pero además son la base para los cálculos ilustrativos del ejemplo 8.2.

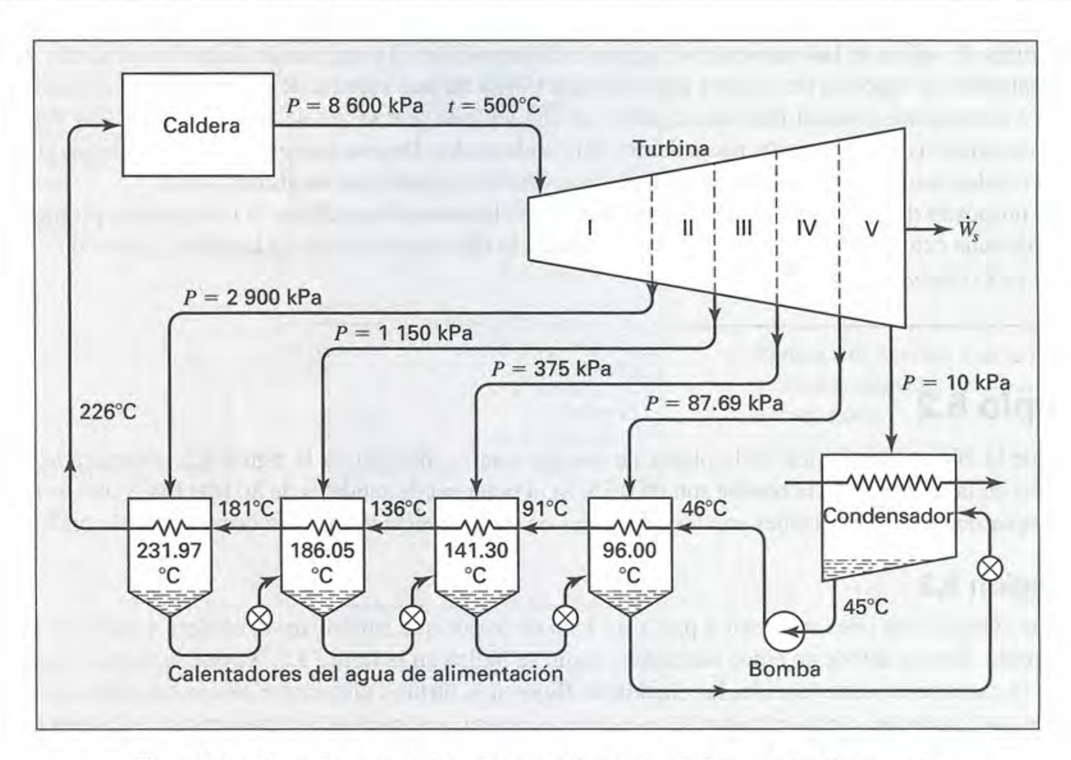


Figura 8.5: Planta de energía de vapor con calentamiento del agua de alimentación.

Las condiciones de la generación de vapor en la caldera resultan idénticas a las del ejemplo 8.1:8 600 kPa y 500 °C, al igual que la presión de salida de la turbina, 10 kPa. Debido a eso la temperatura de saturación del vapor de salida es 45.83 °C. Al permitir un leve subenfriamiento del condensado, se fija la temperatura del agua líquida del condensador a 45 °C. La bomba del agua de alimentación, que funciona en las mismas condiciones que la bomba del ejemplo 7.10, origina un aumento de temperatura de casi 1 °C, haciendo que la temperatura del agua de alimentación que entra en la serie de calentadores sea de 46 °C.

La temperatura de saturación del vapor, a la presión de la caldera de 8 600 kPa, es de 300.06 °C, y la temperatura a la que se puede elevar el agua de alimentación en los calentadores sin duda es menor. Esta temperatura es una variable de diseño, que finalmente se establece por razones económicas. No obstante, se debe elegir un valor antes de realizar cualquier cálculo termodinámico. Debido a eso se ha especificado de manera arbitraria una temperatura de 226 °C para la corriente de agua de alimentación que entra en la caldera. Del mismo modo se ha indicado que los cuatro calentadores de agua de alimentación logran el mismo aumento de temperatura. Por eso, el incremento total de la temperatura de 226 – 46 = 180 °C se divide en cuatro incrementos de 45 °C. Esto establece todas las temperaturas intermedias de agua de alimentación en los valores que se presentan en la figura 8.5.

El vapor que se suministra a un calentador de agua de alimentación debe tener una presión lo suficientemente alta para que su temperatura de saturación sea mayor que la temperatura a la cual la corriente del agua de alimentación sale del calentador. En este caso, para la transferencia de calor se supone una diferencia mínima de temperatura no menor de 5 °C , y las presiones del vapor extraído fueron elegidas para que los valores de t^{sat} señalados en los calentadores de agua de alimentación sean por lo menos 5 °C mayores a las

temperaturas de salida de las corrientes de agua de alimentación. El condensado de cada calentador de agua de alimentación se vaporiza de manera instantánea a través de una válvula de estrangulamiento hacia el calentador a la siguiente presión inferior; en tanto, el condensado que se recolecta en el calentador final de la serie se vaporiza instantáneamente hacia dentro del condensador. De esta manera, todo el condensado regresa desde el condensador a la caldera por medio de los calentadores del agua de alimentación.

El propósito de calentar de esta manera el agua de alimentación es elevar la temperatura promedio a la cual se adiciona calor en la caldera, con lo cual aumenta la eficiencia térmica de la planta, que se dice funciona en un *ciclo regenerativo.*

Ejemplo 8.2

Determine la eficiencia térmica de la planta de energía que se muestra en la figura 8.5, suponiendo que las eficiencias de la turbina y de la bomba son de 0.75. Si la potencia de salida es de 80 000 kW, ¿cuál es la cantidad de vapor de la caldera y cuáles son las relaciones de transferencia térmica en la caldera y el condensador?

Solución 8.2

Los cálculos iniciales se hacen a partir de 1 kg de vapor que suministra la caldera y entra en la turbina. Ésta se divide en cinco secciones, como se indica en la figura 8.5. Ya que se extrae vapor en el extremo de cada sección, la relación de flujo en la turbina disminuye de una sección a otra. Las cantidades de vapor extraídas de las primeras cuatro secciones se determinan por los balances de energía.

Para ello se requieren las entalpías de las corrientes del agua de alimentación comprimida. El efecto de la presión a temperatura constante en un líquido se da por la ecuación (7.25):

$$\Delta H = V(1 - \beta T)\,\Delta P \qquad (T\ \text{constante})$$

Para el agua líquida saturada a 226 °C (499.15 K), las tablas del vapor proporcionan:

$$P^{\text{sat}} = 2{,}598.2 \text{ kPa} \qquad H = 971.5 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad V = 1.201 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$$

Además, a esta temperatura,

$$\beta = 1.582 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

En estos términos, para un cambio de presión desde la presión de saturación hasta 8 600 kPa:

$$\Delta H = 1{,}201[1 - (1.528 \times 10^{-3})(499.15)]\frac{(8{,}600 - 2{,}598.2)}{10^6} = 1.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

y

$$H = H(\text{líquido saturado}) + \Delta H = 971.5 + 1.5 = 973.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Cálculos similares producen entalpías del agua de alimentación a otras temperaturas. Todos los valores pertinentes se proporcionan en la tabla siguiente:

t/°C	226	181	136	91	46
H/kJ kg^{-1} para el agua a t y P = 8 600 kPa	973.0	771.3	577.4	387.5	200.0

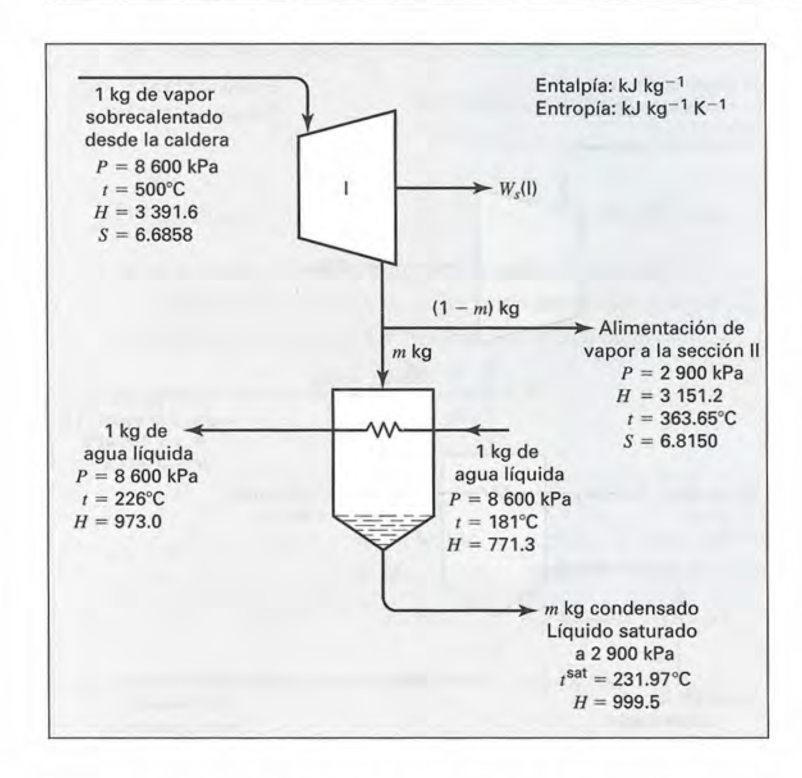


Figura 8.6: Sección 1 de la turbina y primer calentador del agua de alimentación.

Considere la sección I de la turbina y el primer calentador de agua de alimentación, como se exhibe en la figura 8.6. La entalpía y la entropía del vapor que ingresan en la turbina se encuentran en las tablas para vapor sobrecalentado. Si se considera la expansión isentrópica del vapor en la sección I de la turbina de 2 900 kPa conduce al resultado:

$$(\Delta H)_S = -320.5 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Al suponer que la eficiencia de la turbina es independiente de la presión a la cual se expande el vapor, en tal caso la ecuación (7.16) da:

$$\Delta H = \eta(\Delta H)_S = (0.75)(-320.5) = -240.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Por la ecuación (7.14), $$W_s(\text{I}) = \Delta H = -240.4 \text{ kJ}$$

Además, la entalpía del vapor que se descarga de esta sección de la turbina es:

$$H = 3\,391.6 - 240.4 = 3\,151.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

Un balance de energía simple en el calentador de agua de alimentación resulta de suponer que son despreciables los cambios de energías cinética y potencial, y a partir de las asignaciones, $\dot{Q} = -\dot{W}_s = 0$. La ecuación (2.30) se reduce a:

$$\Delta(\dot{m}H)_{\text{fs}} = 0$$

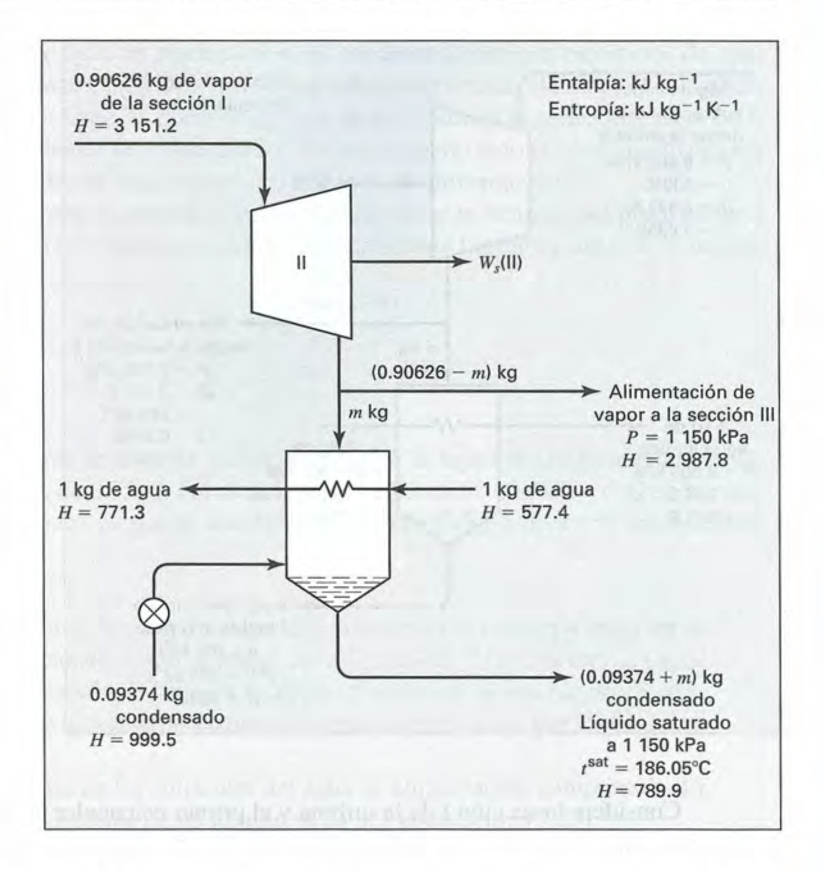


Figura 8.7: Sección II de la turbina y el segundo calentador del agua de alimentación.

Dicha ecuación proporciona la expresión matemática para el requerimiento de que sea cero el cambio total de entalpía para el proceso. De esta manera, a partir de 1 kg de vapor que entra en la turbina (figura 8.6):

$$m(999.5 - 3\,151.2) + (1)(973.0 - 771.3) = 0$$

De donde, $m = 0.09374$ kg y $1 - m = 0.90626$ kg

A partir de 1 kg de vapor que entra en la turbina, $1 - m$ es la masa del vapor que circula dentro de la sección II de la turbina.

La sección II de la turbina y del segundo calentador de agua de alimentación se exhibe en la figura 8.7. Al realizar los mismos cálculos que para la sección I, se supone que cada kilogramo de vapor que sale de la sección II se expande desde su estado en *la entrada de la turbina* hasta la salida de la sección II con una eficiencia de 0.75, en comparación con la expansión isentrópica. De esta manera, la entalpía del vapor que sale de la sección II es:

$$H = 2\,987.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

En tal caso, de acuerdo con 1 kg de vapor que entra en la turbina,

$$W_s(\text{II}) = (2\,987.8 - 3\,151.2)(0.90626) = -148.08 \text{ kJ}$$

Un balance de energía en el calentador de agua de alimentación (figura 8.7) da:

$$(0.09374 + m(789.9) - (0.09374)(999.5) \\ - m(2\,987.8) + (1)(771.3 - 577.4) = 0$$

De donde, $$m = 0.07971 \text{ kg}$$

Se observa que en el estrangulamiento de la corriente del condensado no cambia la entalpía.

En la siguiente tabla se listan estos resultados y aquellos cálculos similares para las secciones restantes de la turbina. De los resultados que se presentan,

$$\sum W_s = -804.0 \text{ kJ} \qquad \text{y} \qquad \sum m = 0.3055 \text{ kg}$$

	H/kJ kg^{-1} en la salida de la sección	W_s/kJ por sección	t/°C en la salida de la sección	Estado	m/kg de vapor extraído
Sec. I	3 151.2	−240.40	363.65	vapor sobrecalentado	0.09374
Sec. II	2 987.8	−148.08	272.48	vapor sobrecalentado	0.07928
Sec. III	2 827.4	−132.65	183.84	vapor sobrecalentado	0.06993
Sec. IV	2 651.3	−133.32	96.00	vapor húmedo $x = 0.9919$	0.06257
Sec. V	2 435.9	−149.59	45.83	vapor húmedo $x = 0.9378$	

De esta manera, para cada kilogramo de vapor que entra en la turbina, el trabajo que se produce es de 804.0 kJ, y se extraen 0.3055 kg de vapor de la turbina para los calentadores de agua de alimentación. El trabajo requerido es exactamente el que se calcula para la bomba en el ejemplo 7.10, es decir, 11.6 kJ. El trabajo neto del ciclo, de acuerdo al considerar 1 kilogramo de vapor que se genera en la caldera es:

$$W_s(\text{neto}) = -804.0 + 11.6 = -792.4 \text{ kJ}$$

Con la misma base, el calor adicionado en la caldera es:

$$Q(\text{caldera}) = \Delta H = 3\,391.6 - 973.0 = 2\,418.6 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, la eficiencia térmica del ciclo es:

$$\eta = \frac{|W_s(\text{neto})|}{Q(\text{caldera})} = \frac{792.4}{2\,418.6} = 0.3276$$

Lo anterior es una mejora significativa sobre el valor de 0.2961 del ejemplo 8.1.

Puesto que $\dot{W}_s(\text{neto}) = -80\,000 \text{ kJ s}^{-1}$,

$$\dot{m} = \frac{\dot{W}_s(\text{neto})}{W_s(\text{neto})} = \frac{-80\,000}{-792.4} = 100.96 \text{ kg s}^{-1}$$

Ésta es la cantidad de vapor a la turbina, la cual se emplea para calcular la rapidez de transferencia de calor en la caldera:

$$\dot{Q}(\text{caldera}) = \dot{m}\,\Delta H = (100.96)(2\,418.6) = 244.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

La rapidez de transferencia de calor al agua de enfriamiento en el condensador es:

$$\dot{Q}(\text{condensador}) = -\,\dot{Q}(\text{caldera})\ \dot{W}_s(\text{neto})$$

$$= -244.2 \times 10^3 - (-80.0 \times 10^3) = -164.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

A pesar de que la rapidez de generación de vapor es más alta que la que se encuentra en el ejemplo 8.1, las cantidades de transferencia de calor en la caldera y en el condensador son apreciablemente menores, ya que sus funciones en parte son ocupadas por los calentadores del agua de alimentación.

8.2 MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

En una planta de energía de vapor, el vapor es un medio inerte al cual se le transfiere calor de un combustible en ignición o de un reactor nuclear. Debido a eso, se caracteriza por grandes superficies de transferencia de calor: 1) para la absorción de calor por el vapor a una alta temperatura en la caldera, y 2) para la disipación de calor del vapor a una temperatura relativamente baja en el condensador. La desventaja es que cuando el calor se debe transferir a través de las paredes (al igual que a través de las paredes metálicas de los tubos de la caldera), la capacidad de éstas para soportar altas temperaturas y presiones impone un límite en la temperatura de absorción del calor. Por otra parte, en un motor de combustión interna se quema un combustible dentro del motor, y los productos de la combustión sirven como el medio de trabajo, ya que actúan, por ejemplo sobre un pistón en un cilindro. Las altas temperaturas son internas y no involucran superficies para la transferencia de calor.

Al quemarse el combustible dentro del motor de combustión interna se complica el análisis termodinámico. Además, el aire y el combustible fluyen de manera constante hacia dentro de un motor de combustión interna y los productos de la combustión circulan sin interrupción fuera de él; ningún medio de trabajo se somete a un proceso cíclico, como lo hace el vapor en una planta de energía de vapor. De cualquier modo, para hacer análisis simples, se suponen máquinas cíclicas cuyo fluido de trabajo es el aire y que son equivalentes en desempeño a los motores de combustión interna reales. Además, la etapa de combustión se sustituye por la adición al aire de una cantidad equivalente de calor. En las secciones siguientes, cada motor de combustión interna se introduce por medio de una descripción cualitativa, lo cual es seguido por un análisis cuantitativo de un ciclo ideal, donde el medio de trabajo es el aire tratado como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes.

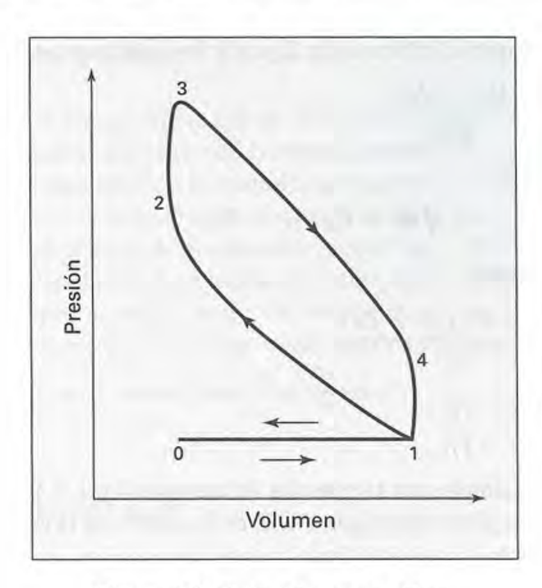


Figura 8.8: Ciclo del motor de Otto.

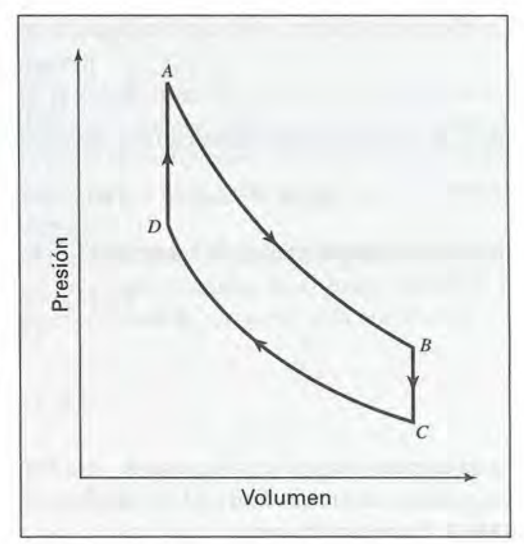


Figura 8.9: Ciclo de Otto estándar de aire.

El motor de Otto

El motor de combustión interna más común, debido a su uso en automóviles, es el de Otto. Su ciclo consta de cuatro tiempos, e inicia con el tiempo de admisión a presión prácticamente constante, durante el cual un pistón en movimiento hacia fuera arrastra una mezcla de aire/combustible hacia dentro de un cilindro, lo cual se representa por la línea $0 \rightarrow 1$ en la figura 8.8. Durante el segundo tiempo ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$), todas las válvulas se cierran y la mezcla aire/combustible se comprime, aproximadamente de manera adiabática a lo largo del segmento de la línea $1 \rightarrow 2$; en seguida, la mezcla se enciende y la combustión sucede tan rápido que el volumen permanece casi constante, mientras que la presión aumenta a lo largo del segmento de la línea $2 \rightarrow 3$. Es durante el tercer tiempo ($3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$) que se produce trabajo. Los productos de la combustión a temperatura y presión altas se expanden, aproximadamente, de manera adiabática a lo largo del segmento de línea $3 \rightarrow 4$; a continuación, la válvula de descarga se abre y la presión baja rápidamente a volumen casi constante a lo largo del segmento de línea $4 \rightarrow 1$. Durante el cuarto tiempo o descarga (línea $1 \rightarrow 0$), el pistón empuja los gases de la combustión restantes (salvo el contenido del volumen del espacio muerto) del cilindro. El volumen que se representa de manera gráfica en la figura 8.8 es el volumen total de gas contenido en el motor entre el pistón y el cabezal del cilindro.

El efecto de aumentar la relación de compresión, que se define como la relación de los volúmenes al inicio y al final de la compresión desde el punto 1 hasta el punto 2, consiste en incrementar la eficiencia del motor, es decir, aumenta la cantidad de trabajo producido por cantidad unitaria de combustible. En la figura 8.9 se muestra lo expuesto para un ciclo idealizado, que se conoce como el ciclo de Otto estándar de aire. Consiste de las etapas dos adiabáticas y dos a volumen constante, que incluye un ciclo de la máquina térmica para la que el fluido de trabajo es aire, considerado como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes. La etapa CD, de compresión adiabática reversible, es seguida por la etapa DA, en la que el aire absorbe suficiente calor a volumen constante para aumentar su temperatura y presión a los valores que resultan de la combustión en un motor de Otto real. En seguida, el aire se expande de manera adiabática y reversible (etapa AB), después se enfría a volumen constante (etapa BC) hasta el estado inicial en C.

La eficiencia térmica η del ciclo estándar con aire que se exhibe en la figura 8.9 simplemente es:

$$\eta = \frac{|W(\text{neto})|}{Q_{DA}} = \frac{Q_{DA} + Q_{BC}}{Q_{DA}} \tag{8.3}$$

Para 1 mol de aire con capacidades caloríficas constantes,

$$Q_{DA} = C_V(T_A - T_D) \qquad \text{y} \qquad Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$$

Al sustituir estas expresiones en la ecuación (8.3) se obtiene:

$$\eta = \frac{C_V(T_A - T_D) + C_V(T_C - T_B)}{C_V(T_A - T_D)}$$

o

$$\eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D} \tag{8.4}$$

La eficiencia térmica se relaciona de una manera simple con la relación de compresión, $r \equiv V_C / V_D$. Cada temperatura en la ecuación (8.4) se sustituye por un grupo apropiado PV/R, de acuerdo con la ecuación del gas ideal. En estos términos,

$$T_B = \frac{P_B V_B}{R} = \frac{P_B V_C}{R} \qquad T_C = \frac{P_C V_C}{R}$$

$$T_A = \frac{P_A V_A}{R} = \frac{P_A V_D}{R} \qquad T_D = \frac{P_D V_D}{R}$$

Al sustituir en la ecuación (8.4) se obtiene:

$$\eta = 1 - \frac{V_C}{V_D}\left(\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D}\right) = 1 - r\left(\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D}\right) \tag{8.5}$$

Para las dos etapas adiabáticas, reversibles, PV^γ = constante. Por lo tanto:

$$P_A V_D^\gamma = P_B V_C^\gamma \qquad (\text{ya que } V_D = V_A \text{ y } V_C = V_B)$$

$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$$

Estas expresiones se combinan para eliminar los volúmenes:

$$\frac{P_B}{P_C} = \frac{P_A}{P_D} \quad \text{de donde} \quad \frac{P_B}{P_C} - 1 = \frac{P_A}{P_D} - 1 \quad \text{o} \quad \frac{P_B - P_C}{P_C} = \frac{P_A - P_D}{P_D}$$

Así,

$$\frac{P_B - P_C}{P_A - P_D} = \frac{P_C}{P_D} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^\gamma = \left(\frac{1}{r}\right)^\gamma$$

donde hemos utilizado la relación $P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$. La ecuación (8.5) ahora se transforma en:

$$\eta = 1 - r\left(\frac{1}{r}\right)^\gamma = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma - 1} \tag{8.6}$$

Esta ecuación revela que la eficiencia térmica aumenta rápidamente con la relación de compresión r a valores bajos de r, pero en forma más lenta en altas relaciones de compresión, lo cual concuerda con los resultados de ensayos reales en los motores de Otto.

El motor Diesel

El motor Diesel difiere del de Otto principalmente en que la temperatura al final de la compresión es lo suficientemente alta para que la combustión se inicie de manera espontánea. Esta temperatura resulta debido a una elevada relación de compresión, que es el medio de la etapa de compresión hacia una presión más alta. El combustible no se inyecta hasta el final de la etapa de compresión, y en seguida se agrega de manera tan lenta que el proceso de combustión sucede casi a presión constante.

Para la misma relación de compresión, el motor de Otto tiene mayor eficiencia que el de Diesel. Puesto que el preencendido limita la relación de compresión que se puede alcanzar en el motor de Otto, el motor Diesel funciona a mayores relaciones de compresión y, en consecuencia, presenta más eficiencias.

Ejemplo 8.3

Trace en un diagrama PV el ciclo Diesel estándar de aire, y deduzca una ecuación que proporcione la eficiencia térmica de este ciclo de acuerdo con la relación de compresión r (relación de los volúmenes inicial y final en la etapa de compresión) y la de expansión r_e (relación de volúmenes final e inicial de la etapa de expansión adiabática).

Solución 8.3

El ciclo Diesel estándar de aire es el mismo que el ciclo Otto estándar de aire, excepto que la etapa de absorción de calor (que corresponde al proceso de combustión en el motor real) es a presión constante, como se indica por la línea DA en la figura 8.10.

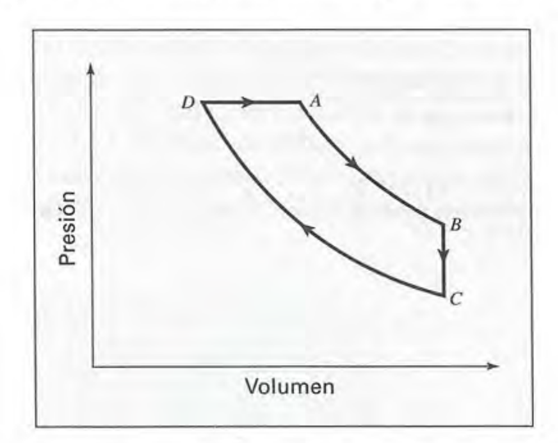


Figura 8.10: Ciclo Diesel estándar de aire.

A partir de un mol de aire, que se considera como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes, las cantidades de calor absorbido en la etapa DA y disipado en la etapa BC son:

$$Q_{DA} = C_P(T_A - T_D) \qquad \text{y} \qquad Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$$

La eficiencia térmica, ecuación (8.3), es:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{DA}} = 1 + \frac{C_V(T_C - T_B)}{C_P(T_A - T_D)} = 1 - \frac{1}{\gamma}\left(\frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}\right) \qquad (A)$$

Para la expansión adiabática reversible (etapa *AB*) y la compresión adiabática reversible (etapa *CD*), se aplica la ecuación (3.30*a*):

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} \qquad \text{y} \qquad T_D V_D^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$$

Por definición, la relación de compresión es $r \equiv V_C / V_D$; además, se define a la relación de expansión como $r_e \equiv V_B / V_A$. En estos términos,

$$T_B = T_A\left(\frac{1}{r_e}\right)^{\gamma-1} \qquad T_C = T_D\left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1}$$

Al sustituir estas ecuaciones en la ecuación (*A*) da:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{T_A(1/r_e)^{\gamma-1} - T_D(1/r)^{\gamma-1}}{T_A - T_D}\right] \qquad (B)$$

También $P_A = P_D$ y de la ecuación del gas ideal,

$$P_D V_D = RT_D \qquad \text{y} \qquad P_A V_A = RT_A$$

Por otra parte, $V_C = V_B$ y debido a esto:

$$\frac{T_D}{T_A} = \frac{V_D}{V_A} = \frac{V_D/V_C}{V_A/V_B} = \frac{r_e}{r}$$

Esta relación combinada con la ecuación (*B*) da:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(1/r_e)^{\gamma-1} - (r_e/r)(1/r)^{\gamma-1}}{1 - r_e/r}\right]$$

o

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\left[\frac{(1/r_e)^{\gamma} - (1/r)^{\gamma}}{1/r_e - 1/r}\right] \qquad (8.7)$$

El motor con turbina de gas

Los motores Otto y Diesel ejemplifican el uso directo de la energía de los gases a temperatura y presión altas, que actúan sobre un pistón dentro de un cilindro; ninguna transferencia de calor se requiere con una fuente externa. De cualquier modo, las turbinas son más eficientes que los motores oscilantes, en el motor de turbina de gas, las ventajas de la combustión interna se combinan con las de la turbina.

La turbina de gas es impulsada por los gases de alta temperatura de una cámara de combustión, como se indica en la figura 8.11. El aire que entra se comprime (presurizado) a una presión de varios bares antes de la combustión. El compresor centrífugo funciona en el mismo eje que la turbina y parte del trabajo de la turbina sirve para impulsar el compresor. Mientras más alta sea la temperatura de los gases de combustión que

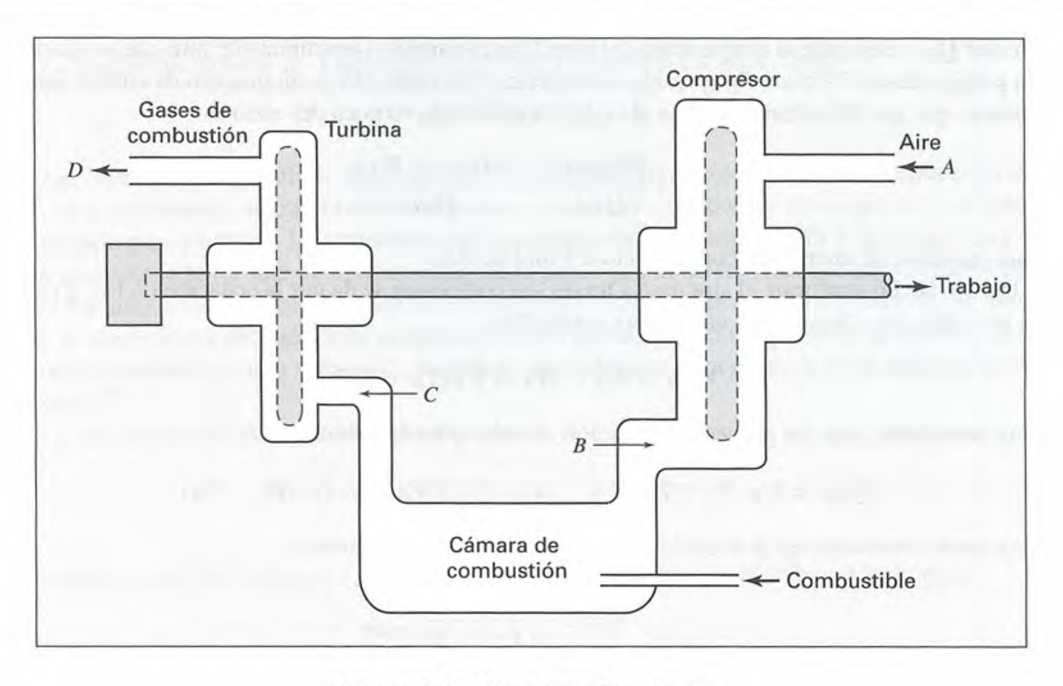


Figura 8.11: Motor de turbina de gas.

entran en la turbina, mayor será la eficiencia de la unidad, es decir, aumentará el trabajo producido por unidad de combustible quemado. La temperatura límite se determina por la resistencia de las aspas metálicas de la turbina, y es mucho menor a la temperatura de flama teórica (ejemplo 4.7) del combustible. Se debe suministrar un exceso de aire suficiente para mantener la temperatura de combustión en un nivel seguro.

La idealización del motor de turbina de gas, denominada ciclo de Brayton, se exhibe en el diagrama *PV* de la figura 8.12. El fluido de trabajo se toma como aire, considerado como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes. La etapa *AB* es una compresión adiabática reversible de aire desde P_A (presión atmosférica) hasta P_B. En la etapa *BC* se sustituye a la combustión por la adición, a presión constante, de una can-

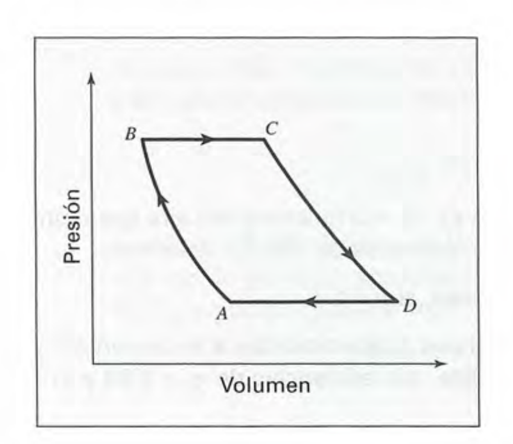


Figura 8.12: Ciclo ideal de un motor de turbina de gas; es decir, el ciclo de Brayton.

tidad de calor Q_{BC}, elevando la temperatura del aire. Una expansión isentrópica del aire que produce trabajo, reduce la presión desde P_C hasta P_D (presión atmosférica). La etapa DA es un proceso de enfriamiento a presión constante que sin dificultad completa el ciclo. La eficiencia térmica del ciclo es:

$$\eta = \frac{|W(\text{neto})|}{Q_{BC}} = \frac{|W_{CD}| - W_{AB}}{Q_{BC}} \tag{8.8}$$

donde cada cantidad de energía es con respecto a 1 mol de aire.

El trabajo hecho conforme el aire pasa a través del compresor se da por la ecuación (7.14), y para el aire como un gas ideal con capacidades caloríficas constantes:

$$W_{AB} = H_B - H_A = C_P(T_B - T_A)$$

De manera semejante, para los procesos de adición de calor y en la turbina,

$$Q_{BC} = C_P(T_C - T_B) \qquad \text{y} \qquad |W_{CD}| = C_P(T_C - T_D)$$

Al sustituir estas ecuaciones en la ecuación (8.8) y simplificando conduce a:

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \tag{8.9}$$

Puesto que los procesos AB y CD son isentrópicos, las temperaturas y presiones se relacionan por la ecuación (3.30b):

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \tag{8.10}$$

y

$$\frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{P_D}{P_C}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \tag{8.11}$$

Con estas ecuaciones se pueden eliminar T_A y T_D para obtener:

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} \tag{8.12}$$

Ejemplo 8.4

Un motor con turbina de gas con una relación de compresión de $P_B / P_A = 6$ funciona con aire que entra al compresor a 25 °C. Si la temperatura máxima permitida en la turbina es de 760 °C, determine:

a) La eficiencia η del ciclo de aire ideal para estas condiciones, si $\gamma = 1.4$.

b) La eficiencia térmica de un ciclo de aire para las condiciones proporcionadas si el compresor y la turbina funcionan de manera adiabática, pero irreversible, con eficiencias de $\eta_c = 0.83$ y $\eta_t = 0.86$.

Solución 8.4

a) La sustitución directa en la ecuación (8.12) da la eficiencia del ciclo ideal:

$$\eta = 1 - (1/6)^{(1.4-1)/1.4} = 1 - 0.60 = 0.40$$

b) Las funciones irreversibles en el compresor y la turbina reducen la eficiencia térmica del motor, ya que el trabajo neto es la diferencia entre el trabajo requerido por el compresor y el trabajo producido por la turbina. La temperatura del aire que entra al compresor T_A y la temperatura del aire que entra a la turbina, la máxima estipulada para T_C, son las mismas que para el ciclo ideal. No obstante, la temperatura después de la compresión irreversible en el compresor T_B, es mayor que la temperatura después de la compresión *isentrópica* T_B', y la temperatura después de la expansión irreversible en la turbina T_D es mayor que la temperatura después de la expansión *isentrópica* T_D'.

La eficiencia térmica del motor es dada por:

$$\eta = \frac{|W(\text{turbina})| - W(\text{compresor})}{Q}$$

Los dos términos del trabajo se encuentran de las expresiones para el trabajo isentrópico:

$$|W(\text{turbina})| = \eta_t C_P (T_C - T_D')$$

$$W(\text{compresor}) = \frac{C_P (T_B' - T_A)}{\eta_c} \qquad (A)$$

El calor absorbido para simular la combustión es:

$$Q = C_P (T_C - T_B)$$

Al combinarse estas ecuaciones se produce:

$$\eta = \frac{\eta_t (T_C - T_D') - (1/\eta_c)(T_B' - T_A)}{T_C - T_B}$$

Una expresión alternativa para el trabajo de compresión es:

$$W(\text{compresor}) = C_P (T_B - T_A) \qquad (B)$$

Al combinar las ecuaciones (*A*) y (*B*), y utilizar los resultados para eliminar T_B de la ecuación para η después de simplificar se obtiene:

$$\eta = \frac{\eta_t \eta_c (T_C/T_A - T_D'/T_A) - (T_B'/T_A - 1)}{\eta_c (T_C/T_A - 1) - (T_B'/T_A - 1)} \qquad (C)$$

La relación T_C/T_A depende de las condiciones proporcionadas. La proporción T_B'/T_A es afín a la relación de presiones mediante la ecuación (8.10). En vista de la ecuación (8.11), la relación T_D'/T_A se puede expresar como:

$$\frac{T_D'}{T_A} = \frac{T_C T_D'}{T_A T_C} = \frac{T_C}{T_A} \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Cuando se sustituyen estas expresiones en la ecuación (C) produce:

$$\eta = \frac{\eta_t \eta_c (T_C/T_A)(1 - 1/\alpha) - (\alpha - 1)}{\eta_c (T_C/T_A - 1) - (\alpha - 1)} \tag{8.13}$$

donde
$$\alpha = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

A partir de la ecuación (8.13) se demuestra que la eficiencia térmica de la turbina de gas aumenta a medida que se incrementa la temperatura del aire que entra a la turbina (T_C), y también conforme las eficiencias del compresor y la turbina η_c y η_t se incrementan.

Los valores de la eficiencia que se proporcionan son en este caso:

$$\eta_t = 0.86 \qquad \text{y} \qquad \eta_c = 0.83$$

Otros datos que se dan proporcionan:

$$\frac{T_C}{T_A} = \frac{760 + 273.15}{25 + 273.15} = 3.47$$

y
$$\alpha = (6)^{(1.4-1)/1.4} = 1.67$$

Al sustituir estas cantidades en la ecuación (8.13) se obtiene:

$$\eta = \frac{(0.86)(0.83)(3.47)(1 - 1/1.67) - (1.67 - 1)}{(0.83)(3.47 - 1) - (1.67 - 1)} = 0.235$$

El análisis anterior enseña que, aun con un compresor y una turbina de eficiencia más bien alta, la eficiencia térmica (23.5%) se reduce de manera considerable con respecto del valor del ciclo ideal que es de 40%.

8.3 MOTORES DE REACCIÓN: MOTOR DE PROPULSIÓN

En los ciclos de energía hasta ahora considerados, el gas a alta temperatura y alta presión se expande en una turbina (planta de energía de vapor, turbina de gas) o en los cilindros de un motor Otto o Diesel con pistones oscilantes. En cualquier caso, se dispone de la energía a través de un eje rotativo. Otro dispositivo para la expansión de los gases calientes es una tobera. En este caso, la energía está disponible como energía cinética en el eyector de los gases de descarga que salen de la tobera. La planta de energía íntegra, que consta de un dispositivo de compresión y de una cámara de combustión, así como de una tobera, se conoce como motor de reacción. Puesto que la energía cinética de los gases de escape es útil para impulsar el motor y sus accesorios, los motores de reacción usualmente se utilizan para poner en movimiento aviones. Existen varias clases de motores de propulsión por reacción que se apoyan en las diferentes maneras de realizar los procesos de compresión y de expansión. Ya que el aire que choca en el motor tiene energía cinética (con respecto al motor), es posible aumentar su presión en un difusor.

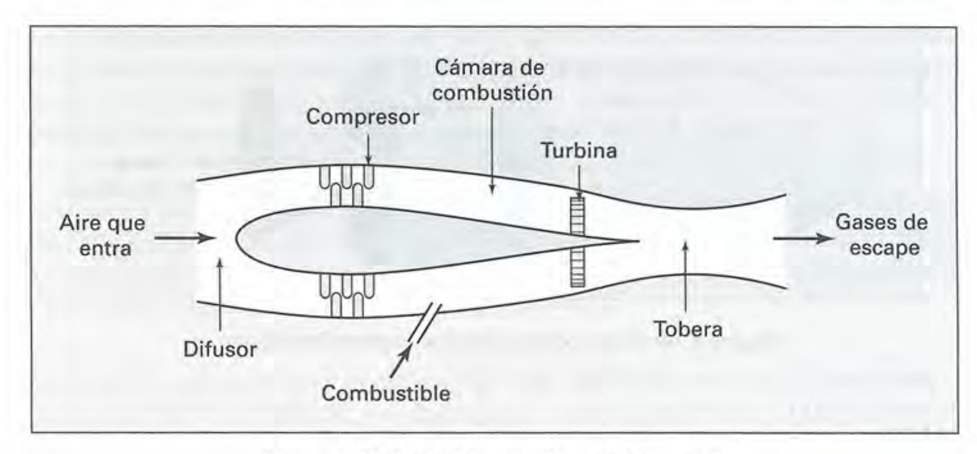


Figura 8.13: Planta de energía de turborreactor.

El turborreactor (llamado usualmente motor de reacción) que se ilustra en la figura 8.13 tiene la ventaja de un difusor para reducir el trabajo de compresión. El compresor de flujo axial completa el trabajo de compresión, y en seguida se inyecta el combustible que se quema en la cámara de combustión. Los gases calientes, producto de la combustión, primero pasan a través de una turbina donde la expansión proporciona la energía suficiente para impulsar el compresor. El resto de la expansión a la presión del escape se lleva a cabo en la tobera. En este punto, la velocidad de los gases con respecto al motor se incrementa a un nivel mayor que la del aire que entra. Este aumento en la velocidad proporciona un empuje (fuerza) en el motor hacia delante. Si los procesos de compresión y expansión son adiabáticos y reversibles, el ciclo del turborreactor es idéntico al ciclo ideal de la turbina de gas que se muestra en la figura 8.12. Las únicas diferencias son que, físicamente, las etapas de compresión y expansión se realizan en dispositivos de diferentes clases.

Un motor de propulsión difiere del motor de reacción en que el agente oxidante lo lleva el motor. En lugar de depender del aire circundante para quemar el combustible, el cohete es autónomo; lo anterior significa que el cohete puede funcionar en el vacío, por ejemplo, en el espacio exterior. En realidad, es mejor el funcionamiento en vacío porque no requiere empuje para superar las fuerzas de fricción.

En los cohetes donde se queman combustibles líquidos, el agente oxidante (por ejemplo, oxígeno líquido) se bombea desde los tanques a la cámara de combustión. De manera simultánea, el combustible (por ejemplo, hidrógeno, keroseno) se bombea hacia la cámara y se quema. La combustión ocurre a una alta presión constante y produce gases a alta temperatura que se expanden en una tobera, como se indica en la figura 8.14.

En los cohetes que queman combustibles sólidos, el combustible (polímeros orgánicos) y el oxidante (por ejemplo, perclorato de amonio) están contenidos en una matriz sólida y se almacenan en el extremo delantero de la cámara de combustión.

En un cohete ideal, las etapas de combustión y expansión son las mismas que las de un motor de reacción ideal (figura 8.12). Un cohete de combustible sólido no requiere trabajo de compresión, mientras que en un cohete de combustible líquido la energía de compresión es reducida, puesto que el combustible y el oxidante se bombean como líquidos.

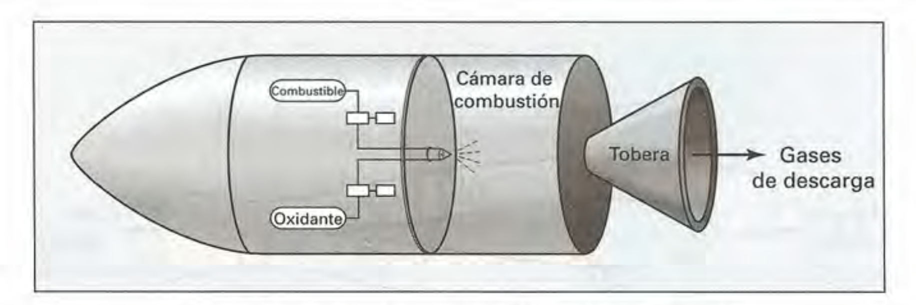


Figura 8.14: Motor de propulsión de combustible líquido.

PROBLEMAS

8.1. La figura 8.1 exhibe el ciclo básico para una planta de energía de vapor. Suponga que la turbina funciona adiabáticamente con vapor que entra a 6 800 kPa y 550 °C, y el vapor que se descarga entra en el condensador a 50 °C con una calidad de 0.96. Sale agua líquida saturada del condensador y se bombea a la caldera. Determine la eficiencia térmica del ciclo y la eficiencia de la turbina, pero despreciando el trabajo en la bomba y los cambios en las energías cinética y potencial.

8.2. Una máquina de Carnot con H_2O como fluido de trabajo funciona en el ciclo que se muestra en la figura 8.2. La relación de circulación del H_2O es de 1 kg s^{-1}. Para $T_H = 475$ K y $T_C = 300$ K, determine:

a) Las presiones en los estados 1, 2, 3 y 4.
b) La calidad x^v en los estados 3 y 4.
c) La rapidez de adición de calor.
d) La rapidez de desprendimiento de calor.
e) La potencia mecánica para cada una de las cuatro etapas.
f) La eficiencia térmica η del ciclo.

8.3. Una planta de energía de vapor funciona de acuerdo con el ciclo de la figura 8.4. Para cada uno de los conjuntos siguientes de condiciones de operación, calcule la cantidad de vapor, la rapidez de transferencia de calor en la caldera y en el condensador, y la eficiencia térmica de la planta.

a) $P_1 = P_2 = 10\ 000$ kPa; $T_2 = 600$ °C; $P_3 = P_4 = 10$ kPa; η(turbina) = 0.80; η(bomba) = 0.75; potencia de salida = 80 000 kW.
b) $P_1 = P_2 = 7\ 000$ kPa; $T_2 = 550$ °C; $P_3 = P_4 = 20$ kPa; η(turbina) = 0.75; η(bomba) = 0.75; potencia de salida = 100 000 kW.
c) $P_1 = P_2 = 8\ 500$ kPa; $T_2 = 600$ °C; $P_3 = P_4 = 10$ kPa; η(turbina) = 0.80; η(bomba) = 0.80; potencia de salida = 70 000 kW.
d) $P_1 = P_2 = 6\ 500$ kPa; $T_2 = 525$ °C; $P_3 = P_4 = 101.33$ kPa; η(turbina) = 0.78; η(bomba) = 0.75; potencia de salida = 50 000 kW.
e) $P_1 = P_2 = 950$(psia); $T_2 = 1\ 000$(°F); $P_3 = P_4 = 14.7$(psia); η(turbina) = 0.78; η(bomba) = 0.75; potencia de salida = 50 000 kW.
f) $P_1 = P_2 = 1\ 125$(psia); $T_2 = 1\ 000$(°F); $P_3 = P_4 = 1$(psia); η(turbina) = 0.80; η(bomba) = 0.75; potencia de salida = 80 000 kW.

8.4. Entra vapor a la turbina de una planta de energía que funciona conforme el ciclo de Rankine (figura 8.3) a 3 300 kPa y se descarga a 50 kPa. Para mostrar el efecto del sobrecalentamiento en el desempeño del ciclo, calcule la eficiencia térmica de éste y la calidad del vapor que sale de la turbina para las temperaturas del vapor en la entrada de la turbina de 450, 550 y 650 °C.

8.5. Entra vapor a la turbina de una planta de energía que funciona según el ciclo de Rankine (figura 8.3) a 600 °C y descarga a 30 kPa. Para demostrar el efecto de la presión de la caldera en el desempeño del ciclo, calcule la eficiencia térmica del ciclo y la calidad del vapor de descarga de la turbina para las presiones de la caldera de 5 000, 7 500 y 10 000 kPa.

8.6. Una planta de energía de vapor emplea dos turbinas adiabáticas en serie. El vapor entra en la primera turbina a 650 °C y 7 000 kPa y se descarga de la segunda turbina a 20 kPa. El sistema se diseña para igualar las potencias de salida de las dos turbinas, a partir de una eficiencia de 78% *para cada* una de las turbinas. Calcule la temperatura y presión del vapor en su estado intermedio entre las dos turbinas. ¿Cuál es la eficiencia global de las dos turbinas con respecto a la expansión isentrópica del vapor desde su estado inicial hasta su estado final?

8.7. Una planta de energía que funciona según el ciclo regenerativo, como se ilustra en la figura 8.5, consiste sólo en un calentador de agua de alimentación. El vapor entra en la turbina a 4 500 kPa y 500 °C y se descarga a 20 kPa. El vapor para el calentador de agua de alimentación se extrae de la turbina a 350 kPa y, durante la condensación, la temperatura del agua de alimentación se eleva cerca de 6 °C de su temperatura de condensación a 350 kPa. Si las eficiencias de la turbina y de la bomba son de 0.78, ¿cuál es la eficiencia térmica del ciclo y qué fracción del vapor que entra a la turbina se extrae para el calentador del agua de alimentación?

8.8. Una planta de energía de vapor que funciona con un ciclo regenerativo, como se muestra en la figura 8.5, consiste sólo en un calentador de agua de alimentación. El vapor entra en la turbina a 650(psia) y 900(°F) y se descarga a 1(psia). El vapor para el calentador de agua de alimentación se extrae de la turbina a 50(psia) y en la condensación se eleva la temperatura del agua de alimentación cerca de 11(°F) de su temperatura de condensación a 50(psia). Si las eficiencias de la turbina y de la bomba son de 0.78, ¿cuál es la eficiencia térmica del ciclo y qué fracción del vapor que entra a la turbina se extrae para el calentador del agua de alimentación?

8.9. Una planta de energía de vapor que funciona con un ciclo regenerativo, como se ilustra en la figura 8.5, consta de dos calentadores de agua de alimentación. El vapor entra en la turbina a 6 500 kPa y 600 °C, y se descarga a 20 kPa. El vapor para los calentadores de agua de alimentación se extrae de la turbina a presiones tales que el agua de alimentación se calienta hasta 190 °C en dos incrementos iguales de temperatura, con 5 °C de aproximación a la temperatura de condensación del vapor en cada calentador de agua de alimentación. Si las eficiencias de la turbina y de la bomba son de 0.80, ¿cuál es la eficiencia térmica del ciclo y qué fracción del vapor que entra a la turbina se extrae para cada calentador de agua de alimentación?

8.10. Una planta de energía, que funciona con calor recuperado de los gases que se descargan de los motores de combustión interna, utiliza isobutano como el medio de trabajo en un ciclo Rankine modi-

ficado, en el que el nivel superior de la presión es mayor a la presión crítica del isobutano. De esta manera, el isobutano no experimenta un cambio de fase mientras absorbe calor antes de entrar en la turbina. El vapor del isobutano se calienta en 4 800 kPa a 260 °C y entra en la turbina como un fluido supercrítico en estas condiciones. La expansión isentrópica en la turbina produce un vapor sobrecalentado a 450 kPa, que se enfría y condensa a presión constante. El líquido saturado resultante entra en la bomba para regresar al calentador. Si la potencia de salida del ciclo Rankine modificado es de 1 000 kW, ¿cuál es la relación de flujo del isobutano, la rapidez de transferencia de calor en el calentador y condensador, y la eficiencia térmica del ciclo? La presión de vapor del isobutano se da en la tabla B.2 del apéndice B.

8.11. Una planta de energía que funciona con calor de una fuente geotérmica utiliza el isobutano como medio de trabajo en un ciclo de Rankine (figura 8.3). El isobutano se calienta a 3 400 kPa (una presión ligeramente inferior a su presión crítica) a una temperatura de 140 °C; bajo estas condiciones entra en la turbina. La expansión isentrópica en la turbina produce vapor sobrecalentado a 450 kPa, que se enfría y condensa a líquido saturado y se bombea al calentador/caldera. Si la relación de flujo del isobutano es de 75 kg s^{-1}, ¿cuál es la potencia de salida del ciclo Rankine y cuál es la rapidez de transferencia de calor en el calentador/caldera y el enfriador/condensador? ¿Cuál es la eficiencia térmica del ciclo? La presión de vapor del isobutano se da en la tabla B.2 del apéndice B.

Repita estos cálculos para un ciclo en el que la turbina y la bomba tienen por separado una eficiencia de 80%.

8.12. Para la comparación de los ciclos de los motores Diesel y de Otto:

a) Demuestre que la eficiencia térmica del ciclo Diesel estándar de aire se puede expresar como:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \frac{r_c^{\gamma} - 1}{\gamma(r_c - 1)}$$

donde r es la razón de compresión y r_c es la *relación de corte*, definida como $r_c = V_A/V_D$. (Véase la figura 8.10.)

b) Demuestre que para la misma relación de compresión, la eficiencia térmica del motor de Otto estándar de aire es mayor que la eficiencia térmica del ciclo de Diesel estándar de aire. *Sugerencia*: Pruebe que la fracción que multiplica $(1/r)^{\gamma-1}$ en la ecuación anterior para η es mayor que la unidad en la expansión r_c^{γ} en una serie de Taylor, y al resto lo lleva a la primera derivada.

c) Si $\gamma = 1.4$, ¿cómo se compara la eficiencia térmica de un ciclo de Otto estándar de aire con una relación de compresión de 8, con la eficiencia térmica de un ciclo Diesel estándar de aire que tiene la misma relación de compresión y una relación de corte de 2? ¿Cómo cambia esta comparación si la relación de corte es de 3?

8.13. Un ciclo Diesel estándar de aire absorbe 1 500 J mol^{-1} de calor (etapa DA de la figura 8.10, la que simula combustión). La presión y la temperatura al principio de la etapa de compresión son 1 bar y 20 °C, y la presión al final de la etapa es 4 bares. Se supone que el aire es un gas ideal para el que $C_P = (7/2)R$ y $C_V = (5/2)R$, ¿cuáles son las relaciones de compresión y de expansión del ciclo?

8.14. Calcule la eficiencia para un ciclo de turbina de gas estándar con aire (el ciclo de Brayton), que funciona con una relación de presiones de 3. Repita el problema para las relaciones de presiones de 5, 7 y 9. Considere $\gamma = 1.35$.

8.15. Un ciclo de turbina de gas estándar con aire se modifica por la instalación de un intercambiador de calor regenerativo, para transferir energía del aire que sale de la turbina al aire que sale del compresor. En un intercambiador óptimo a contracorriente, la temperatura del aire que sale del compresor se eleva hasta el punto D en la figura 8.12 y la temperatura del gas que deja la turbina se enfría hasta la del punto B en la figura 8.12. Demuestre que la eficiencia térmica de este ciclo se da por:

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_C}\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

8.16. Considere un ciclo estándar de aire para una planta de energía de turborreactor que se muestra en la figura 8.13. La temperatura y la presión del aire que entran en el compresor son 1 bar y 30 °C. La relación de presión en el compresor es 6.5 y la temperatura en la entrada de la turbina es 1 100 °C. Si la expansión en la tobera es isentrópica y si la descarga de la tobera es a 1 bar, ¿cuál es la presión en la entrada de la tobera (descarga de la turbina) y cuál es la velocidad del aire que sale de la tobera?

8.17. Entra aire en una turbina de gas (véase la figura 8.11) a 305 K y 1.05 bar, y se comprime a 7.5 bar. El combustible es metano a 300 K y 7.5 bar; las eficiencias del compresor y de la turbina son de 80%, respectivamente. Para una de las temperaturas de entrada T_C de la turbina, que están dadas abajo, determine: la relación molar combustible-aire, la potencia mecánica *neta* liberada por mol de combustible, y la temperatura de descarga de la turbina T_D. Suponga combustión completa del metano y expansión en la turbina a 1(atm).

a) $T_C = 1\,000$ K; *b*) $T_C = 1\,250$ K; *c*) $T_C = 1\,500$ K

8.18. La mayor parte de la energía eléctrica de Estados Unidos es generada en ciclos de energía a gran escala, mediante la conversión de energía térmica a energía mecánica, que a su vez se convierte en energía eléctrica. Suponga una eficiencia térmica de 0.35 para la conversión de energía térmica a mecánica, y una eficiencia de 0.95 para la conversión de energía mecánica a eléctrica. Las pérdidas en las líneas del sistema de distribución es del 20%. Si el costo del combustible para el ciclo de energía es de \$4.00 GJ^{-1}, calcule el costo de la electricidad entregada al consumidor en \$ por Kwh. Ignore los costos de operación, así como las ganancias e impuestos. Compare este número con el que se encuentra en un típico recibo de consumo doméstico.

8.19. El gas natural licuado (GNL) es transportado en contenedores muy grandes y es almacenado como líquido en equilibrio con su vapor a una presión casi atmosférica. Si el GNL en esencia es metano puro, en tal caso la temperatura de almacenamiento es próxima a 111.4 K, el punto de ebullición normal del metano. La enorme cantidad de líquido frío puede servir en principio como un absorbedor de calor para una máquina térmica. La energía desechada hacia el GNL sirve para su vaporización. Si la fuente de calor es el aire ambiental a 300 K y si la eficiencia de una máquina térmica es 60% de su valor de Carnot, calcule la rapidez de vaporización, en moles vaporizadas por kJ de potencia útil. Para el metano, $\Delta H_n^{lv} = 8.206$ kJ mol^{-1}.

8.20. Los océanos en los trópicos tiene gradientes considerables de temperatura entre el agua que se encuentra en la superficie y un punto a cierta profundidad. Dependiendo del sitio, se obtienen diferencias de temperatura relativamente constantes de 15 a 25°C para profundidades de 500 a 1 000 m. Esto permite la oportunidad de emplear agua fría (profunda) como un absorbedor térmico y agua caliente (de la superficie) como una fuente de calor para un ciclo de energía. La tecnología se conoce como OTEC (siglas en inglés de Conversión de energía térmica del océano).

a) Considere un sitio donde la temperatura de la superficie sea de 27 °C y la temperatura a una profundidad de 750 m sea de 6 °C. ¿Cuál es la eficiencia de una máquina de Carnot que funciona entre estos niveles de temperatura?
b) Parte de la salida de un ciclo de energía debe utilizarse para bombear el agua fría hacia la superficie, donde reside la instrumentación del ciclo. Si la eficiencia inherente de un ciclo real es 0.6 del valor de Carnot, y si 1/3 de la energía generada se emplea para mover el agua fría hacia la superficie, ¿cuál es la eficiencia real del ciclo?
c) La elección del fluido de trabajo para el ciclo es crítica. Sugiera algunas posibilidades. En este caso (aquí), usted podría consultar algún manual, tal como el *Manual del ingeniero químico* de Perry.

8.21. Los ciclos de energía de aire estándar se visualizan de manera convencional en diagramas *PV*. Una alternativa es el diagrama *PT*. Dibuje (trace) ciclos de aire estándar en diagramas *PT* para los siguientes ciclos:

a) Ciclo de Carnot; *b*) ciclo de Otto; *c*) ciclo de Diesel; *d*) ciclo de Brayton.

¿Por qué no sería útil un diagrama *PT* para representar ciclos de energía que involucren cambios de fase líquido/vapor?

8.22. Una planta de vapor funciona en el ciclo de la figura 8.4. Los niveles de presión son de 10 kPa y 6 000 kPa, y el vapor abandona la turbina como vapor saturado. La eficiencia de la bomba es de 0.70, mientras que la eficiencia de la turbina es de 0.75. Determine la eficiencia térmica de la planta.

8.23. Diseñe un esquema general para analizar ciclos de energía de aire estándar de cuatro etapas. Haga el modelo de cada etapa del ciclo como un proceso politrópico descrito por la ecuación (3.35c) con un valor específico de δ. Decida cuáles estados fijar, parcial o completamente, mediante valores de T y/o P. El análisis aquí significa la determinación de: T y P para los estados inicial y final de cada etapa; Q y W para cada etapa; y la eficiencia térmica del ciclo. El análisis también debería incluir un esquema del ciclo en un diagrama *PT*.

Capítulo 9

Refrigeración y licuefacción

La refrigeración se comprende mejor por su empleo en el acondicionamiento del aire de edificios, así como en el tratamiento, transporte y conservación de alimentos y bebidas. Además encuentra aplicación industrial en gran escala, por ejemplo, en la fabricación de hielo y en la deshidratación de gases. Su aplicación en la industria del petróleo incluye la purificación de aceite lubricante, las reacciones de baja temperatura y la separación de hidrocarburos volátiles. Un proceso relacionado de manera estrecha es la licuefacción de gas, la cual tiene aplicaciones comerciales importantes.

El propósito de este capítulo es presentar un análisis termodinámico de los procesos de licuefacción y refrigeración. De cualquier modo, los detalles de diseño de equipo se dejan para libros especializados.[1]

La palabra *refrigeración* implica el mantener una temperatura más baja que la de los alrededores. Lo anterior requiere de la absorción continua de calor a un nivel de temperatura baja, que por lo general se realiza mediante la evaporación de un líquido en un proceso de flujo en estado estacionario. Es posible que el vapor que se forma regrese a su estado líquido original por reevaporación en cualquiera de dos maneras: por lo común, la mayor parte simplemente se comprime y en seguida se condensa. De modo alternativo, es posible que el vapor se absorba en un líquido de volatilidad baja, a partir del cual se evapora de manera consecutiva a una presión más elevada. Antes de considerar estos ciclos de refrigeración prácticos se examina el refrigerador de Carnot, el cual proporciona un modelo de comparación.

9.1 EL REFRIGERADOR DE CARNOT

En un proceso de refrigeración continuo, el calor que se absorbe a baja temperatura se disipa a los alrededores de manera continua y a mayor temperatura. Básicamente, un ciclo de refrigeración es un ciclo invertido de una máquina térmica. El calor se transfiere desde un nivel de temperatura baja hacia uno más alto; de acuerdo con la segunda ley, esto requiere de una fuente externa de energía. El refrigerador ideal, al igual que la máquina térmica ideal (sección 5.2), funciona de acuerdo con el ciclo de Carnot que, en este caso, consiste de dos etapas isotérmicas en las que se absorbe calor $|Q_C|$ a baja temperatura T_C y se disipa calor $|Q_H|$ a mayor

[1] *ASHRAE Handbook: Refrigeration*, 1994; *Fundamentals*, 1993; *HVAC Systems and Equipment*, 1992; *HVAC Applications*, 1991; American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta; Shan K. Wang, *Handbook of Air Conditioning and Refrigeration*, McGraw-Hill, Nueva York, 1993.

temperatura T_H, además dos etapas adiabáticas. El ciclo requiere la adición de trabajo neto W al sistema. Dado que ΔU del fluido de trabajo es cero para el ciclo, la primera ley se escribe:

$$W = |Q_H| - |Q_C| \tag{9.1}$$

La medida de la eficacia de un refrigerador es su *coeficiente de desempeño* ω, definido como:

$$\omega \equiv \frac{\text{calor absorbido a una temperatura más baja}}{\text{trabajo neto}} = \frac{|Q_C|}{W} \tag{9.2}$$

La ecuación (9.1) se divide entre $|Q_C|$ y luego se combina con la ecuación (5.7):

$$\frac{W}{|Q_C|} = \frac{|Q_H|}{|Q_C|} - 1 \qquad\qquad \frac{W}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C} - 1 = \frac{T_H - T_C}{T_C}$$

y la ecuación (9.2) se convierte en:

$$\boxed{\omega = \frac{T_C}{T_H - T_C}} \tag{9.3}$$

Dicha ecuación se aplica sólo al refrigerador que funciona de acuerdo con el ciclo de Carnot, y proporciona el valor máximo posible de ω para cualquier refrigerador que funciona entre valores determinados de T_H y T_C, lo que muestra claramente que el efecto de refrigeración por unidad de trabajo disminuye cuando la temperatura de absorción de calor T_C disminuye y cuando la temperatura de disipación de calor T_H aumenta. Para la refrigeración en un nivel de temperatura de 5 °C dentro de un ambiente a 30 °C, el valor de ω para un refrigerador de Carnot es:

$$\omega = \frac{5 + 273.15}{(30 + 273.15) - (5 + 273.15)} = 11.13$$

9.2 CICLO DE COMPRESIÓN DE VAPOR

El ciclo de refrigeración por compresión de vapor se representa en la figura 9.1. En un diagrama TS se exhiben las cuatro etapas del proceso. Un líquido que se evapora a presión constante (línea $1 \to 2$) proporciona un medio para la absorción de calor a una temperatura baja constante. El vapor producido se comprime a una presión mayor, y en seguida se enfría y condensa con el desprendimiento de calor a un nivel de temperatura más elevado. El líquido del condensador regresa a su presión original por un proceso de expansión. En principio, es posible llevar a cabo este proceso en un expansor a partir del cual se obtiene trabajo, pero por razones prácticas se acostumbra realizarlo por estrangulamiento a través de una válvula parcialmente abierta. La caída de presión en este proceso irreversible es el resultado de la fricción del fluido en la válvula. Como se explica en la sección 7.1, el proceso de estrangulamiento sucede a entalpía constante. En la figura 9.1 la línea $4 \to 1$ representa este proceso de estrangulamiento. La línea discontinua $2 \to 3'$ es la trayectoria de compresión isentrópica (figura 7.6). La línea $2 \to 3$, que representa el proceso de compresión real, se inclina en dirección del incremento de entropía, que refleja las irreversibilidades inherentes.

De acuerdo con una masa unitaria de fluido, las ecuaciones para el calor que se absorbe en el evaporador y el que se disipa en el condensador son:

$$|Q_C| = H_2 - H_1 \;\text{ y }\; |Q_H| = H_3 - H_4$$

Tales ecuaciones son consecuencia de la ecuación (2.32), cuando los cambios pequeños en las energías potencial y cinética resultan insignificantes. El trabajo de compresión es simplemente: $W = H_3 - H_2$, y por la ecuación (9.2),

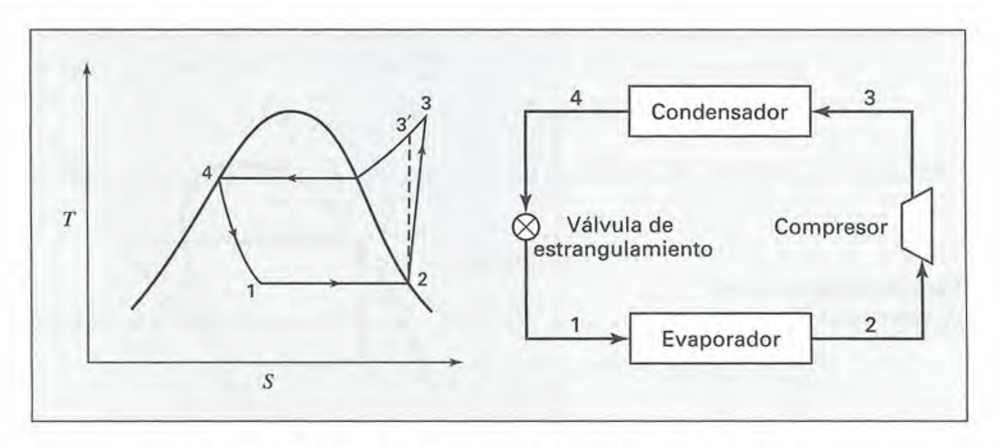


Figura 9.1: Ciclo de refrigeración por compresión de vapor.

el coeficiente de desempeño es:

$$\omega = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_2} \tag{9.4}$$

Para diseñar el evaporador, el compresor, el condensador y equipo auxiliar se debe conocer la relación de circulación del refrigerante $\dot{m}$, que se determina a partir de la rapidez de absorción de calor en el evaporador[2] por la ecuación:

$$\dot{m} = \frac{|\dot{Q}_C|}{H_2 - H_1} \tag{9.5}$$

El ciclo de compresión de vapor de la figura 9.1 se exhibe en un diagrama *PH* en la figura 9.2. Tales diagramas son más comunes en la descripción de procesos de refrigeración que los diagramas *TS*, ya que muestran de manera directa las entalpías requeridas. A pesar de que los procesos de condensación y evaporación se representan mediante trayectorias de presión constante, existen pequeñas caídas de presión debido a la fricción del fluido.

Para valores determinados de T_C y T_H, el valor más alto posible de ω se logra mediante el ciclo de refrigeración de Carnot. Los valores más bajos para el ciclo de compresión de vapor resultan de la expansión irreversible en una válvula de estrangulamiento y de la compresión irreversible. El siguiente ejemplo proporciona una indicación de los valores característicos para los coeficientes de desempeño.

Ejemplo 9.1

Un espacio refrigerado se mantiene a 10(°F), y se dispone de agua de enfriamiento a 70(°F). La capacidad de refrigeración es de 120 000 (Btu)(hr)$^{-1}$. El evaporador y el condensador son de suficiente ta-

[2] En Estados Unidos es común especificar el equipo de refrigeración en *tons de refrigeración*; la definición de una ton de refrigeración es la absorción de calor a razón de 12 000 (Btu)(hr)$^{-1}$ o 12 660 kJ por hora. Este valor se aproxima a la rapidez de disipación de calor que se requiere para congelar 1(ton) de agua, a 32(°F), por día.

Figura 9.2: Ciclo de refrigeración por compresión de vapor en un diagrama *PH*.

maño, para que con una diferencia mínima de temperatura de 10(°F) sea posible realizar en cada uno la transferencia de calor. El refrigerante es tetrafluoroetano (HFC-134a), para el que se conoce la información en la tabla 9.1 y en la figura G.2 (Apéndice G).

a) ¿Cuál es el valor de ω para un refrigerador de Carnot?

b) Calcule ω y $\dot{m}$ para el ciclo de compresión de vapor de la figura 9.1 si la eficiencia del compresor es de 0.80.

Solución 9.1

a) Por la ecuación (9.3) para un refrigerador de Carnot,

$$\omega = \frac{0 + 459.67}{(80 + 459.67) - (0 + 459.67)} = 5.75$$

b) Ya que el HFC-134a es el refrigerante, las entalpías para los estados 2 y 4 de las figuras 9.1 y 9.2 se leen directamente de la tabla 9.1. La entrada a 10 – 10 = 0(°F) indica que el HFC-134a se vaporiza en el evaporador a una presión de 21.162(psia). Sus propiedades como vapor saturado en tales condiciones son:

$$H_2 = 103.015(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1} \qquad S_2 = 0.22525(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}(\text{R})^{-1}$$

La entrada de 70 + 10 = 80(°F) en la tabla 9.1 señala que el HFC-134a se condensa a 101.37(psia); su entalpía como líquido saturado en estas condiciones es:

$$H_4 = 37.978(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$$

Si la etapa de compresión es reversible y adiabática (isentrópica) desde vapor saturado en el estado 2 a vapor sobrecalentado en el estado 3′,

$$S_3' = S_2 = 0.22525$$

La entalpía de la figura G.2 a esta entropía y a una presión de 101.37(psia) es aproximadamente de:

$$H_3' = 117(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$$

y el cambio de entalpía es:

$$(\Delta H)_S = H_3' - H_2 = 117 - 103.015 = 13.98(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$$

Por la ecuación (7.17) para una eficiencia del compresor de 0.80, el cambio de entalpía real para la etapa $2 \rightarrow 3$ es:

$$H_3 - H_2 = \frac{(\Delta H)_S}{\eta} = \frac{13.98}{0.80} = 17.48(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$$

Porque el proceso de estrangulamiento de la etapa $1 \rightarrow 4$ es isentálpico, $H_1 = H_4$. Por lo tanto, el coeficiente de desempeño conocido por la ecuación (9.4) es:

$$\omega = \frac{H_2 - H_4}{H_3 - H_2} = \frac{103.015 - 37.978}{17.48} = 3.72$$

y la relación de circulación del HFC-134a conocida por medio de la ecuación (9.5) es:

$$\dot{m} = \frac{|\dot{Q}_C|}{H_2 - H_4} = \frac{120\,000}{103.015 - 37.978} = 1\,845(\text{lb}_\text{m})(\text{hr})^{-1}$$

9.3 LA ELECCIÓN DEL REFRIGERANTE

Como se expone en la sección 5.2, la eficiencia de una máquina térmica de Carnot es independiente de su medio de trabajo. De la misma manera, el coeficiente de desempeño de un refrigerador de Carnot es independiente del refrigerante. De cualquier modo, las irreversibilidades, inherentes en el ciclo de compresión de vapor, ocasionan que el coeficiente de desempeño de los refrigeradores útiles dependa en cierta medida del refrigerante. A pesar de eso, características tales como su toxicidad, inflamabilidad, costo, propiedades de corrosión y presión de vapor con respecto a la temperatura son de gran importancia en la elección del refrigerante. Para que el aire no pueda filtrarse hasta el sistema de refrigeración, la presión de vapor del refrigerante a la temperatura del evaporador deberá ser mayor que la presión atmosférica. Por otra parte, la presión del vapor a la temperatura del condensador no debe ser excesivamente alta, debido al costo inicial y al gasto de operación del equipo de alta presión. Estos dos requerimientos limitan la elección del refrigerante a relativamente poco fluidos. En tal caso, la selección final depende de las otras características mencionadas.

Tabla 9.1: Propiedades termodinámicas de tetrafluoroetano saturado†

		Volumen $(ft)^3(lb_m)^{-1}$		Entalpía $(Btu)(lb_m)^{-1}$		Entropía $(Btu)(lb_m)^{-1}(R)^{-1}$	
$t(°F)$	P(psia)	V^l	V^v	H^l	H^v	S^l	S^v
−40	7.429	0.01132	5.782	0.000	97.050	0.00000	0.23125
−35	8.577	0.01139	5.053	1.489	97.804	0.00352	0.23032
−30	9.862	0.01145	4.432	2.984	98.556	0.00701	0.22945
−25	11.297	0.01152	3.901	4.484	99.306	0.01048	0.22863
−20	12.895	0.01158	3.445	5.991	100.054	0.01392	0.22786
−15	14.667	0.01165	3.052	7.505	100.799	0.01733	0.22714
−10	16.626	0.01172	2.712	9.026	101.542	0.02073	0.22647
−5	18.787	0.01180	2.416	10.554	102.280	0.02409	0.22584
0	21.162	0.01187	2.159	12.090	103.015	0.02744	0.22525
5	23.767	0.01194	1.934	13.634	103.745	0.03077	0.22470
10	26.617	0.01202	1.736	15.187	104.471	0.03408	0.22418
15	29.726	0.01210	1.563	16.748	105.192	0.03737	0.22370
20	33.110	0.01218	1.410	18.318	105.907	0.04065	0.22325
25	36.785	0.01226	1.275	19.897	106.617	0.04391	0.22283
30	40.768	0.01235	1.155	21.486	107.320	0.04715	0.22244
35	45.075	0.01243	1.048	23.085	108.016	0.05018	0.22207
40	49.724	0.01252	0.953	24.694	108.705	0.05359	0.22172
45	54.732	0.01262	0.868	26.314	109.386	0.05679	0.22140
50	60.116	0.01271	0.792	27.944	110.058	0.05998	0.22110
55	65.895	0.01281	0.724	29.586	110.722	0.06316	0.22081
60	72.087	0.01291	0.663	31.239	111.376	0.06633	0.22054
65	78.712	0.01301	0.608	32.905	112.019	0.06949	0.22028
70	85.787	0.01312	0.558	34.583	112.652	0.07264	0.22003
75	93.333	0.01323	0.512	36.274	113.272	0.07578	0.21979
80	101.37	0.01335	0.472	37.978	113.880	0.07892	0.21957
85	109.92	0.01347	0.434	39.697	114.475	0.08205	0.21934
90	119.00	0.01359	0.400	41.430	115.055	0.08518	0.21912
95	128.63	0.01372	0.369	43.179	115.619	0.08830	0.21890
100	138.83	0.01386	0.341	44.943	116.166	0.09142	0.21868
105	149.63	0.01400	0.315	46.725	116.694	0.09454	0.21845
110	161.05	0.01415	0.292	48.524	117.203	0.09766	0.21822
115	173.11	0.01430	0.270	50.343	117.690	0.10078	0.21797
120	185.84	0.01447	0.250	52.181	118.153	0.10391	0.21772
125	199.25	0.01464	0.231	54.040	118.591	0.10704	0.21744
130	213.38	0.01482	0.214	55.923	119.000	0.11018	0.21715
135	228.25	0.01502	0.198	57.830	119.377	0.11333	0.21683
140	243.88	0.01522	0.184	59.764	119.720	0.11650	0.21648
150	277.57	0.01567	0.157	63.722	120.284	0.12288	0.21566
160	314.69	0.01620	0.134	67.823	120.650	0.12938	0.21463
170	355.51	0.01683	0.114	72.106	120.753	0.13603	0.21329

† Adaptada con la autorización de *ASHRAE Handbook: Fundamentals,* p. 17.29, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1993.

Es posible que el amoniaco, el cloruro de metilo, el dióxido de carbono, el propano y otros hidrocarburos sirvan como refrigerantes. Los hidrocarburos halogenados fueron de uso común como refrigerantes en la década de 1930. Los más familiares eran los clorofluorocarburos completamente halogenados, CCl_3F (triclorofluorometano o CFC-11)[3] y CCl_2F_2 (diclorodifluorometano o CFC-12). Tales moléculas estables permanecen en la atmósfera por cientos de años, ocasionando un severo agotamiento de ozono. Por fortuna, su producción es mínima, ya que se han sustituido con ciertos hidroclorofluorocarburos, es decir, hidrocarburos que no son por completo halogenados y que ocasionan relativamente poco agotamiento de ozono; también se emplean hidrofluorocarburos, con los cuales el agotamiento del ozono es nulo debido a que no contienen cloro. Los ejemplos son $CHCl_2CF_3$ (diclorotrifluoroetano o HCFC-123), CF_3CH_2F (tetrafluoroetano o HFC-134a) y CHF_2CF_3 (pentafluoroetano o HFC-125). En la figura G.2 se aprecia un diagrama de presión/entalpía para el tetrafluoroetano (HFC-134a); la tabla 9.1 proporciona datos de saturación para el mismo refrigerante. Otros diagramas y tablas para una variedad de refrigerantes están disponibles sin dificultad.[4]

Los límites impuestos en las presiones de operación del evaporador y del condensador de un sistema de refrigeración también limitan la diferencia de temperatura $T_H - T_C$ sobre la cual puede funcionar un ciclo de compresión de vapor sencillo. Con T_H determinada por la temperatura de los alrededores, se pone un límite menor en el nivel de la temperatura de refrigeración. Es posible superar esto mediante la operación en *cascada* de dos o más ciclos de refrigeración que utilicen diferentes refrigerantes. En la figura 9.3 se ilustra una cascada de dos etapas.

En tal caso, los dos ciclos funcionan de modo que el calor que absorbe el refrigerante de mayor temperatura del ciclo 2 en el intercambiador, sirva para condensar el refrigerante de temperatura más baja en el ciclo 1. Los dos refrigerantes son elegidos de tal manera que a los niveles de temperatura requeridos por cada ciclo funcionen a presiones razonables. Por ejemplo, suponga las temperaturas de operación siguientes (figura 9.3):

$$T_H = 86(°\text{F}) \qquad T'_C = 0(°\text{F}) \qquad T'_H = 10(°\text{F}) \qquad T_C = -50(°\text{F})$$

Si el tetrafluoroetano (HFC-134a) es el refrigerante en el ciclo 2, en tal caso las presiones de entrada y de descarga para el compresor son aproximadamente de 21(psia) y 112(psia), y la relación de la presión es de 5.3. Si el propileno es el refrigerante en el ciclo 1, estas presiones son de alrededor de 16(psia) y 58(psia), y la relación de las presiones es de 3.6. Todos éstos son valores razonables. Por otra parte, para un solo ciclo que funcione entre –50 (°F) y 86(°F) con el HFC-134a como refrigerante, la presión de entrada al condensador será de casi 5.6(psia) más baja que la presión atmosférica. Además, para una presión de descarga de aproximadamente 112(psia), la relación de presión es 20, un valor demasiado alto para un compresor de una sola etapa.

9.4 REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN

En la refrigeración por compresión de vapor el trabajo de compresión por lo general lo suministra un motor eléctrico. Pero la fuente de energía eléctrica para el motor quizá sea una máquina térmica (planta eléctrica)

[3] La denominación abreviada es la nomenclatura de la American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers.

[4] *ASHRAE Handbook, Fundamentals*, cap. 17, 1989; R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a. ed., sec. 2, 1997. Los datos ampliados para el amoniaco los proporciona L. Haar y J. S. Gallagher, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 7, pp. 635-792, 1978.

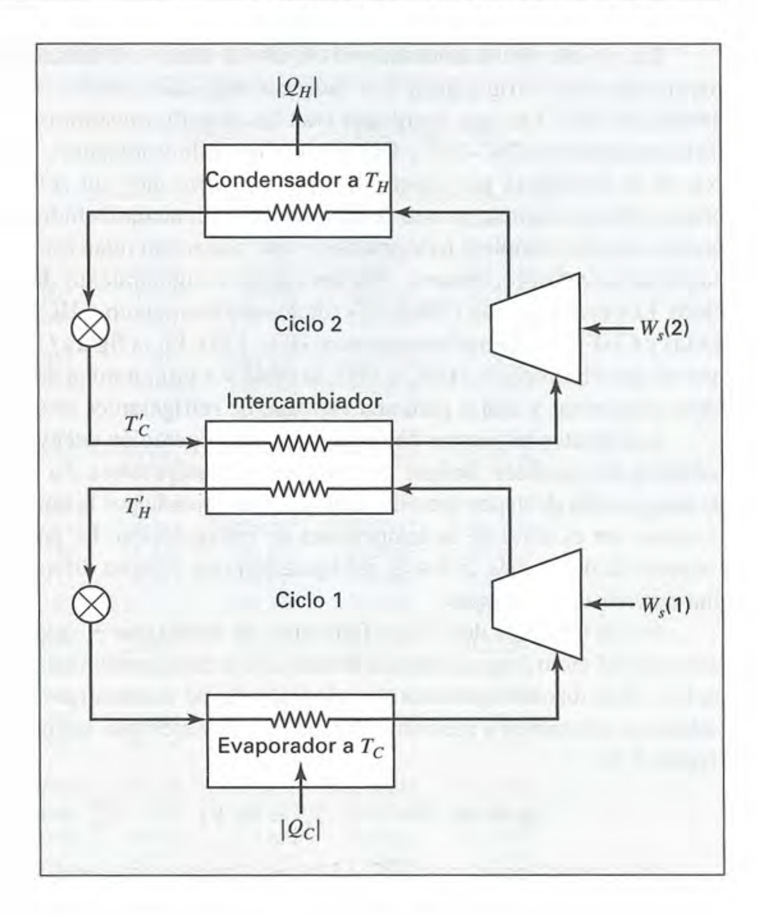


Figura 9.3: Sistema de refrigeración en cascada en dos etapas.

que se emplea para accionar un generador. De este modo, el trabajo para la refrigeración finalmente resulta del calor a un nivel de temperatura alto, lo que sugiere el uso directo de calor como fuente de energía para la refrigeración. La máquina de refrigeración por absorción se apoya en tal idea.

El trabajo requerido por un refrigerador de Carnot que absorbe calor a la temperatura T_C y desprende calor a la temperatura de los alrededores, en este caso designado por T_S, se obtiene de las ecuaciones (9.2) y (9.3):

$$W = \frac{T_S - T_C}{T_C} |Q_C|$$

donde $|Q_C|$ es el calor absorbido. Si se dispone de una fuente de calor a una temperatura superior a la de los alrededores, digamos a T_H, entonces se puede obtener el trabajo de una máquina de Carnot que funcione entre esta temperatura y la de los alrededores T_S. El calor requerido $|Q_H|$ para la producción de trabajo $|W|$ se encuentra por medio de la ecuación (5.8):

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_S}{T_H} \qquad \text{y} \qquad |Q_H| = |W| \frac{T_H}{T_H - T_S}$$

La eliminación de $|W|$ proporciona:

$$|Q_H| = |Q_C| \frac{T_H}{T_H - T_S} \frac{T_S - T_C}{T_C} \tag{9.6}$$

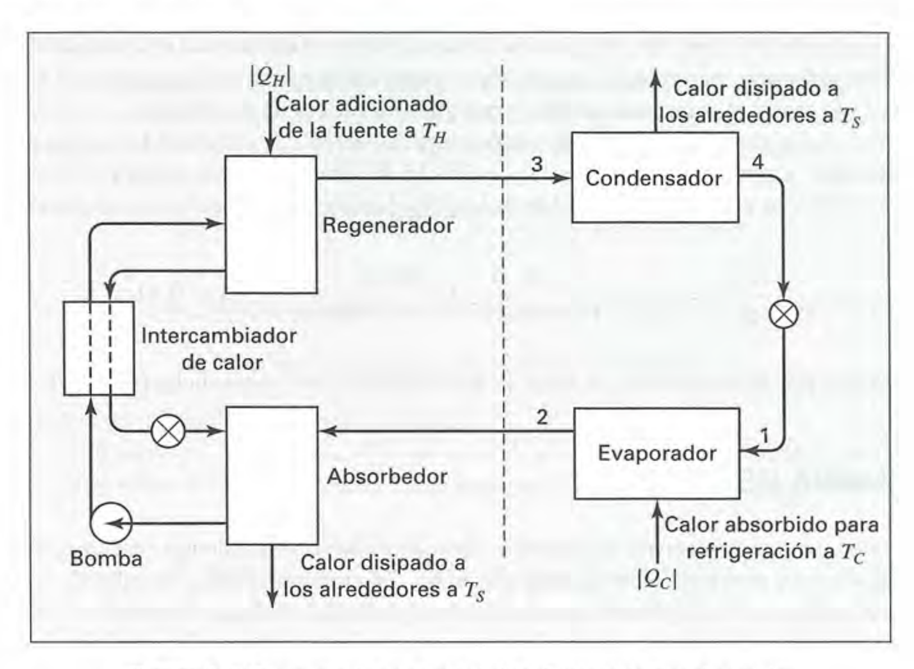


Figura 9.4: Diagrama de una unidad de refrigeración por absorción.

El valor de $|Q_H|/|Q_C|$ que se da a través de esta ecuación por supuesto que es mínimo, porque no es posible que los ciclos de Carnot se logren en la práctica.

En la figura 9.4 se exhibe un diagrama esquemático para un refrigerador de absorción típico. La diferencia esencial entre un refrigerador de compresión de vapor y uno de absorción consiste en los diversos medios que se utilizan para la compresión. La sección de la unidad de absorción, a la derecha de la línea discontinua en la figura 9.4, es la misma que la de un refrigerador de compresión de vapor, pero la sección de la izquierda realiza una compresión igual a la de una máquina térmica. El refrigerante como vapor del evaporador se absorbe en un solvente líquido relativamente no volátil a la presión del evaporador y a temperatura relativamente baja. El calor emitido en el proceso se disipa hacia los alrededores a T_S, siendo el nivel más bajo de temperatura de la máquina térmica. La solución líquida del absorbedor, que contiene una concentración relativamente alta de refrigerante, pasa a una bomba que aumenta la presión del líquido hasta que es igual que la del condensador. El calor desde la fuente de mayor temperatura T_H se transfiere a la solución líquida comprimida, aumentando su temperatura y evaporando el refrigerante del solvente. El vapor pasa del regenerador al condensador y el solvente, que ahora contiene una concentración relativamente baja de refrigerante, regresa al absorbedor por medio del intercambiador de calor, el cual conserva energía y también ajusta las temperaturas de la corriente hacia valores apropiados. El vapor de baja presión es la fuente acostumbrada de calor para el regenerador.

Los sistemas de refrigeración-absorción más comunes funcionan con agua como refrigerante y una solución de bromuro de litio como absorbente. De hecho, este sistema se limita a temperaturas de refrigera-

ción que están por arriba del punto de congelación del agua. Perry y Green[5] trata este tema en forma detallada para temperaturas inferiores, el amoniaco puede servir como refrigerante con agua como el solvente. Un sistema alternativo usa metanol como refrigerante y poliglicoléteres como absorbente.

Considere la refrigeración a un nivel de temperatura de –10 °C (T_C = 263.15 K) con una fuente de calor de vapor condensado a presión atmosférica (T_H = 373.15 K). Para una temperatura de los alrededores de 30 °C (T_S = 303.15 K), el valor mínimo posible de $|Q_H|/|Q_C|$ se encuentra mediante la ecuación (9.6):

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \left(\frac{373.15}{373.15 - 303.15}\right)\left(\frac{303.15 - 263.15}{263.15}\right) = 0.81$$

Para un refrigerador por absorción real, el valor será del orden de tres veces dicho resultado.

9.5 LA BOMBA DE CALOR

La bomba de calor, una máquina térmica invertida, es un dispositivo para calentar casas y edificios comerciales durante el invierno y para enfriarlos durante el verano. En el invierno absorbe calor de los alrededores y disipa calor en el edificio. El refrigerante se evapora en serpentines colocados bajo tierra o en el aire externo; la compresión de vapor es seguida por la condensación, ya que se transfiere calor al aire o al agua, la cual se usa para calentar el edificio. La compresión debe ser a una presión tal que la temperatura de condensación del refrigerante sea mayor que el nivel de temperatura que necesite el edificio. El costo de operación de la instalación es el costo de la energía eléctrica con la que funciona el compresor. Si la unidad tiene un coeficiente de desempeño, $|Q_C|/W = 4$, el calor disponible para calentar la casa $|Q_H|$ es igual a cinco veces la entrada de energía al compresor. Cualquier ventaja económica de la bomba de calor como un dispositivo de calefacción depende del costo de la electricidad en comparación con el precio de combustibles como el petróleo y el gas natural.

La bomba de calor también sirve para el acondicionamiento de aire durante el verano. Simplemente se invierte el flujo del refrigerante y el calor del edificio se absorbe y se disipa mediante serpentines bajo tierra o en el aire exterior.

Ejemplo 9.2

Una casa necesita 30 kJ s^{-1} de calentamiento en el invierno y 60 kJ s^{-1} de enfriamiento en el verano. Considere la instalación de una bomba de calor para mantener la temperatura de la casa a 20 °C en el invierno y a 25 °C en el verano. Lo anterior requiere que el refrigerante circule a través de los serpentines interiores del intercambiador a 30 °C en el invierno y a 5 °C en el verano. Los serpentines bajo tierra proporcionan una fuente de calor en el invierno y un disipador de calor en el verano. Para una temperatura anual de la tierra de 15 °C, la característica de transferencia de calor de los serpentines necesita que el refrigerante se mantenga a temperaturas de 10 °C en el invierno y a 25 °C en el verano. ¿Cuáles son las demandas de energía mínimas para calentar en invierno y enfriar en verano?

---

[5] R. H. Perry y D. Green, *op. cit.*, pp. 11-88-11-89.

Solución 9.2

Las demandas de energía mínimas se proporcionan mediante una bomba de calor de Carnot. Para la calefacción en invierno, los serpentines de casa están a un nivel de temperatura superior T_H, y la necesidad de calor es $|Q_H| = 30$ kJ s^{-1}. Al aplicar la ecuación (5.7) se obtiene:

$$|Q_C| = |Q_H|\frac{T_C}{T_H} = 30\left(\frac{10+273.15}{30+273.15}\right) = 28.02 \text{ kJ s}^{-1}$$

Éste es el calor que se absorbe en los serpentines bajo tierra. Usando la ecuación (9.1),

$$W = |Q_H| - |Q_C| = 30 - 28.02 = 1.98 \text{ kJ s}^{-1}$$

De este modo, la demanda de energía es 1.98 kW.

Para el enfriamiento en el verano, $|Q_C| = 60$ kJ s^{-1}, y los serpentines de la casa están a un nivel de temperatura inferior T_C. Se combinan las ecuaciones (9.2) y (9.3) y se resuelven para W:

$$W = |Q_C|\frac{T_H - T_C}{T_C} = 60\left(\frac{25-5}{5+273.15}\right) = 4.31 \text{ kJ s}^{-1}$$

Debido a eso la demanda de energía en este caso es 4.31 kW.

9.6 PROCESO DE LICUEFACCIÓN

Los gases licuados son de uso común para una variedad de propósitos. Por ejemplo, el propano líquido en cilindros sirve como combustible doméstico, el oxígeno líquido se transporta en cohetes, el gas natural se licua para el transporte en el océano, y el nitrógeno líquido se emplea para la refrigeración a baja temperatura. Además, las mezclas gaseosas (por ejemplo, el aire) se licuan para la separación en sus especies componentes por medio de la destilación.

La licuefacción resulta cuando un gas se enfría a una temperatura en la región de dos fases. Esto se realiza de distintas maneras:

1. Por el intercambio de calor a presión constante.
2. A través de un proceso de expansión por medio del cual se obtiene trabajo.
3. Mediante un proceso de estrangulamiento.

El primer método requiere de un absorbedor de calor a una temperatura inferior a la que se enfría el gas, y usualmente se utiliza para preenfriar un gas antes de su licuefacción por los otros dos métodos. Se requiere un refrigerador externo para que la temperatura de un gas se mantenga más baja que la de los alrededores.

Los tres métodos se ilustran en la figura 9.5. El proceso a presión constante (1) lo aproxima a la región de dos fases (y licuefacción) de manera más cercana para una disminución determinada en la temperatura. El proceso de estrangulación (3) no es resultado de la licuefacción a menos que el estado inicial tenga una presión suficientemente alta y una temperatura lo bastante baja para que el proceso de entalpía constante se corte en la región de dos fases.

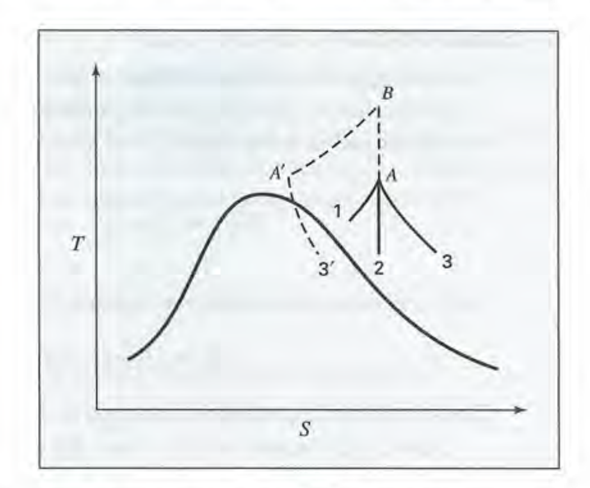


Figura 9.5: Procesos de enfriamiento en un diagrama *TS*.

En efecto ésta es la situación para un estado inicial en A', pero no en A, donde la temperatura es la misma pero la presión es menor que en A. Es posible realizar el cambio de estado desde A hacia A' por medio de la compresión del gas a la presión de B, seguido de enfriamiento a presión constante hasta A'. Un diagrama *TS* para el aire[6] muestra que a una temperatura de 300(R) la presión debe ser mayor que alrededor de 90(atm) para que suceda alguna licuefacción a lo largo de la trayectoria de entalpía constante. Así pues, si se comprime aire a por lo menos 90(atm) y se enfría abajo de 300(R), al menos se licuará de manera parcial por estrangulamiento. Un proceso eficiente para enfriar gas es por intercambio de calor a contracorriente con aquella porción de gas que no se licua en el proceso de estrangulamiento.

La licuefacción por expansión isentrópica a lo largo del proceso (2) ocurre más bien a partir de presiones menores (para una temperatura determinada) que por estrangulación. Por ejemplo, la continuación del proceso (2) desde el estado inicial A, al final da como resultado la licuefacción.

El proceso de estrangulamiento (3) es uno de los que se emplean usualmente en las plantas comerciales de licuefacción a pequeña escala. Por supuesto, la temperatura del gas debe disminuir durante la expansión. En realidad es lo que sucede con la mayoría de los gases en las condiciones acostumbradas de temperatura y presión. Las excepciones son el hidrógeno y el helio, los cuales aumentan de temperatura en la estrangulación, a menos que la temperatura inicial sea menor de 100 K para el hidrógeno y de 20 K para el helio. La licuefacción por estrangulamiento de estos gases requiere enfriamiento inicial a temperaturas menores que las obtenidas por el método 1 o 2.

En la figura 9.6 se exhibe el proceso de licuefacción de Linde, que depende únicamente de la expansión por estrangulamiento. Después de la compresión, el gas se preenfría a temperatura ambiente, e incluso es posible enfriarlo aún más por refrigeración. Mientras menor sea la temperatura con la que entra el gas en la válvula de estrangulación, mayor será la fracción del gas que se licua. Por ejemplo, un refrigerante que se evapora en el enfriador a –40(°F) proporciona una menor temperatura en la válvula que si el agua a 70(°F) fuera el medio de enfriamiento.

Un proceso de licuefacción más eficiente sustituye la válvula de estrangulación por un expansor, aunque operar este dispositivo en la región de dos fases resulta poco práctico. De cualquier modo, el proceso de Claude, que se muestra en la figura 9.7, en parte se apoya en esta idea. El gas a una temperatura intermedia se extrae del sistema de intercambio de calor y pasa por un expansor a partir del cual se descarga como un vapor saturado o vapor ligeramente sobrecalentado. De manera adicional, el gas restante es enfriado y estrangulado

[6] R. H. Perry y D. Green. *op. cit.*, figura 2-5, pp. 2-213.

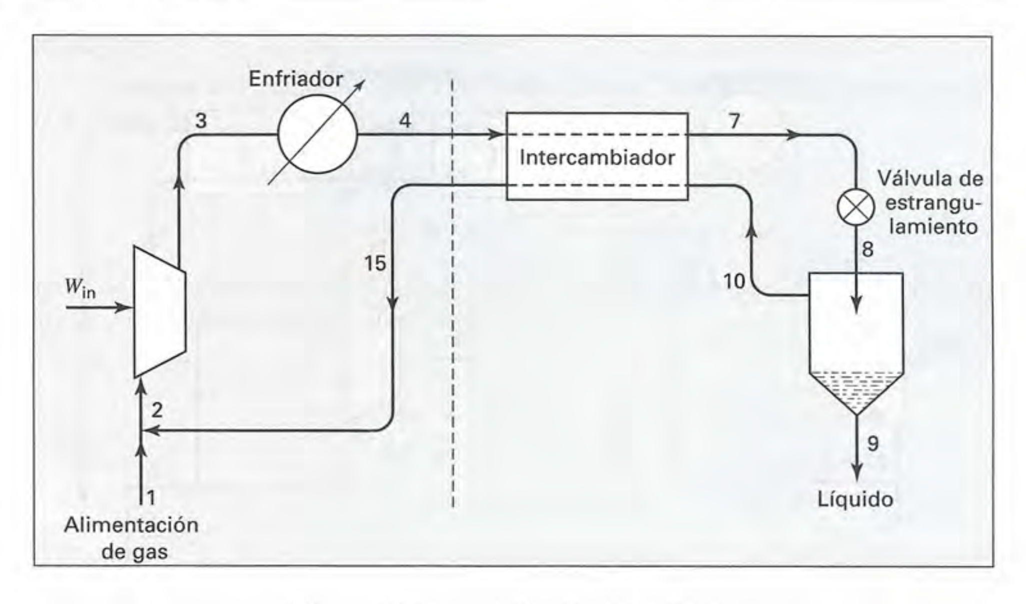


Figura 9.6 Proceso de licuefacción de Linde.

mediante una válvula para producir licuefacción como en el proceso de Linde. La parte sin licuar, que es vapor saturado, se mezcla con la descarga del expansor y regresa para reciclaje a través del sistema del intercambiador de calor.

Un balance de energía, ecuación (2.30), que se aplica en la parte del proceso que está a la derecha de la línea discontinua vertical, produce:

$$\dot{m}_9 H_9 + \dot{m}_{15} H_{15} - \dot{m}_4 H_4 = \dot{W}_{\text{salida}}$$

Si el expansor funciona adiabáticamente, entonces $\dot{W}_{\text{salida}}$ como se conoce por la ecuación (7.13), es:

$$\dot{W}_{\text{salida}} = \dot{m}_{12}(H_{12} - H_5)$$

Además, por un balance de masa, $\dot{m}_{15} = \dot{m}_4 - \dot{m}_9$. Por lo tanto el balance de energía, después de dividir entre $\dot{m}_4$, será:

$$\frac{\dot{m}_9}{\dot{m}_4} H_9 + \frac{\dot{m}_4 - \dot{m}_9}{\dot{m}_4} H_{15} - H_4 = \frac{\dot{m}_{12}}{\dot{m}_4}(H_{12} - H_5)$$

Con las definiciones, $z \equiv \dot{m}_9/\dot{m}_4$ y $x \equiv \dot{m}_{12}/\dot{m}_4$, la solución de esta ecuación para z produce:

$$z = \frac{x(H_{12} - H_5) + H_4 - H_{15}}{H_9 - H_{15}} \tag{9.7}$$

En esta ecuación z es la fracción que se licua de la corriente que entra en el sistema de intercambio de calor, y x es la fracción de esta corriente que se extrae entre los intercambiadores de calor y pasa a través del expansor. Esta última cantidad (x) es una variable de diseño, y debe especificarse en la ecuación (9.7) y resolver para z. Observe que el proceso Linde resulta cuando $x = 0$, y en este suceso la ecuación (9.7) se reduce a:

$$z = \frac{H_4 - H_{15}}{H_9 - H_{15}} \tag{9.8}$$

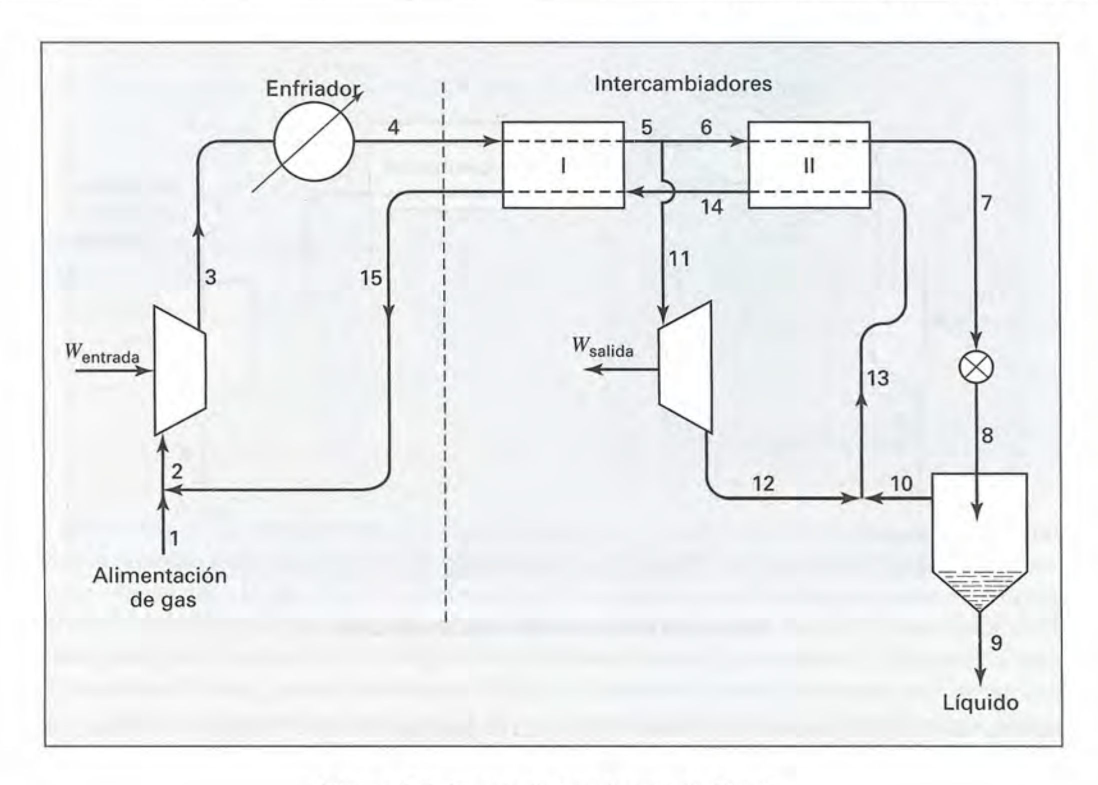


Figura 9.7: Proceso de licuefacción de Claude.

De tal manera, el proceso de Linde es un caso límite del proceso de Claude, el cual se obtiene cuando no se envía nada de la corriente del gas de alta presión al expansor.

Las ecuaciones (9.7) y (9.8) suponen que no fluye calor hacia dentro del sistema desde los alrededores. Esto de ningún modo será exactamente cierto, y la pérdida de calor puede ser importante cuando las temperaturas son muy bajas, incluso con un equipo bien aislado.

Ejemplo 9.3

Un gas natural, que en este caso se supone metano puro, es licuado en un proceso de Claude. La compresión es a 60 bar y el enfriamiento previo es a 300 K. El expansor y la válvula de estrangulamiento descargan a una presión de 1 bar. El metano que se recicla a esta presión sale del sistema intercambiador (punto 15, figura 9.7) a 295 K. Se supone que no hay infiltración de calor hacia dentro del sistema desde los alrededores, que el expansor tiene una eficiencia de 75%, y que hay una descarga de vapor saturado del expansor. Para una extracción al expansor de 25% del metano que entra en el sistema intercambiador ($x = 0.25$), ¿qué fracción z del metano se licua, y cuál es la temperatura de la corriente de alta presión que entra a la válvula de estrangulamiento?

Solución 9.3

La información para el metano se conoce por Perry y Green.[7] Mediante interpolación lineal en la tabla de propiedades para el metano sobrecalentado:

$$H_4 = 1\,140.0 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(a 300 K y 60 bar)}$$

$$H_{15} = 1\,188.9 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(a 295 K y 1 bar)}$$

A través de la interpolación apoyada en ln P en la tabla de propiedades para el vapor y líquido saturados, se encuentra que para una presión de 1 bar:

$$\begin{aligned} T^{\text{sat}} &= 111.5 \text{ K} \\ H_9 &= 285.4 \text{ kJ kg}^{-1} && \text{(líquido saturado)} \\ H_{12} &= 796.9 \text{ kJ kg}^{-1} && \text{(vapor saturado)} \\ S_{12} &= 9.521 \text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1} && \text{(vapor saturado)} \end{aligned}$$

Para resolver la ecuación (9.7) se requiere la entalpía, H_5, en el punto de extracción entre los intercambiadores I y II. Se conoce la eficiencia del expansor η, así como H_{12}, la entalpía de descarga del expansor. El cálculo de H_5 (= H_{11}), la entalpía de entrada del expansor, es menos directa que el cálculo acostumbrado de la entalpía de descarga a partir de la entalpía de entrada. La ecuación que define la eficiencia del expansor es posible escribirla como:

$$\Delta H = H_{12} - H_5 = \eta(\Delta H)_S = \eta(H'_{12} - H_5)$$

Resolviendo para H_{12} se obtiene:

$$H_{12} = H_5 + \eta(H'_{12} - H_5) \qquad (A)$$

donde H'_{12} es la entalpía a 1 bar que resulta de la expansión *isentrópica* desde el punto 5. Dicha entalpía se encuentra fácilmente una vez que se conocen las condiciones en el punto 5. De esta manera se indica un cálculo de ensayo, donde la primera etapa es suponer la temperatura T_5; lo anterior conduce a los valores para H_5 y S_5, a partir de los cuales es posible encontrar H'_{12}. De este modo se conocen todas las cantidades en la ecuación (A) y sustituyendo en esta ecuación se muestra si es o no satisfactoria. De no serlo, se elige un nuevo valor para T_5 y el proceso continúa hasta que se satisface la ecuación (A). Este procedimiento conduce a los valores:

$$T_5 = 253.6 \text{ K} \qquad H_5 = 1\,009.8 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad \text{(a 60 bar)}$$

La sustitución de valores en la ecuación (9.7) ahora produce:

$$z = \frac{0.25(796.9 - 1\,009.8) + 1\,140.0 - 1\,188.9}{285.4 - 1\,188.9} = 0.1130$$

Por esto, se licua 11.3% del metano que entra en el sistema del intercambiador.

[7] R. H. Perry y D. Green, *op. cit.*, tabla 2-281, p. 2-251; tabla 2-282, p. 2-253.

La temperatura en el punto 7 depende de su entalpía, que se encuentra a partir de los balances de energía del sistema intercambiador. De ese modo, para el intercambiador I,

$$\dot{m}_4(H_5 - H_4) + \dot{m}_{15}(H_{15} - H_{14}) = 0$$

Con la ecuación $\dot{m}_{15} = \dot{m}_4 - \dot{m}_9$ y $\dot{m}_9 / \dot{m}_4 = z$, se puede reordenar para dar:

$$H_{14} = \frac{H_5 - H_4}{1 - z} + H_{15} = \frac{1\,009.8 - 1\,140.0}{1 - 0.1130} + 1\,188.9$$

De donde,

$$H_{14} = 1\,042.1 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad T_{14} = 227.2 \text{ K} \qquad \text{(a 1 bar)}$$

donde T_{14} se encuentra por interpolación en las tablas para metano sobrecalentado a 60 bar.

Para el intercambiador II,

$$\dot{m}_7(H_7 - H_5) + \dot{m}_{14}(H_{14} - H_{12}) = 0$$

Con $\dot{m}_7 = \dot{m}_4 - \dot{m}_{12}$ y $\dot{m}_{14} = \dot{m}_4 = \dot{m}_9$ y con las definiciones de z y x, esta ecuación por reordenamiento es:

$$H_7 = H_5 - \frac{1 - z}{1 - x}(H_{14} - H_{12}) = 1\,009.8 - \frac{1 - 0.1130}{1 - 0.25}(1\,042.1 - 796.9)$$

De donde,

$$H_7 = 719.8 \text{ kJ kg}^{-1} \qquad T_7 = 197.6 \text{ K} \qquad \text{(a 60 bar)}$$

Cuando el valor de x aumenta, T_7 disminuye; con lo cual, se llega finalmente a la temperatura de saturación en el separador, y se requiere un intercambiador II de área infinita. Por esto, x está limitada en el lado alto por el costo del sistema intercambiador.

El otro límite es para $x = 0$, el sistema de Linde, para el cual por la ecuación (9.8),

$$z = \frac{1\,140.0 - 1\,188.9}{285.4 - 1\,188.9} = 0.0541$$

En este caso, sólo 5.41% del gas que entra en la válvula de estrangulación sale como líquido. La temperatura del gas en el punto 7 se encuentra una vez más a partir de su entalpía, que se calcula por el balance de energía:

$$H_7 = H_4 - (1 - z)(H_{15} - H_{10})$$

La sustitución de los valores conocidos produce:

$$H_7 = 1\,140.0 - (1 - 0.0541)(1\,188.9 - 796.9) = 769.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

La temperatura correspondiente al metano que entra en la válvula de estrangulación es $T_7 =$ 206.6 K.

PROBLEMAS

9.1. Una manera fácil de explicar de manera racional las definiciones del desempeño del ciclo es pensar en ellas como:

$$\text{Medida de desempeño} = \frac{\text{lo que se obtiene}}{\text{lo que se paga}}$$

Por esto, para una máquina, la eficiencia térmica es $\eta = |W| / |Q_H|$; para un refrigerador, el coeficiente de desempeño es $\omega = |Q_C| / |W|$. Defina el coeficiente de desempeño ϕ para una bomba de calor. ¿A qué es igual ϕ para una bomba de calor de *Carnot*?

9.2. El contenido del congelador en un refrigerador doméstico se mantienen a –20 °C. La temperatura de la cocina es 20 °C. Si la cantidad de calor que se fuga es de 125 000 kJ por día, y si la electricidad cuesta $0.08/kWhr, estime el costo anual de funcionamiento del refrigerador. Suponga un coeficiente de desempeño igual a 60% del valor de Carnot.

9.3. Considere el arranque de un refrigerador. De manera inicial, el contenido está a la misma temperatura que los alrededores: $T_{C_0} = T_H$, donde T_H es la temperatura de los alrededores (constante). Con el paso del tiempo, debido a la entrada de trabajo, la temperatura del contenido se reduce desde T_{C_0} a su valor de diseño T_C. Modele el proceso como un refrigerador de Carnot que funciona entre un depósito caliente infinito y un depósito frío *finito* de capacidad calorífica total C^t, establezca una expresión para el trabajo mínimo requerido que disminuya la temperatura del contenido de T_{C_0} a T_C.

9.4. Un refrigerador de Carnot tiene tetrafluoroetano como fluido de trabajo. El ciclo es igual al que se exhibe en la figura 8.2, excepto que las direcciones están invertidas. Para T_C = 10(°F) y T_H = 100(°F), calcule:

a) La presión en los estados 1, 2, 3 y 4.
b) La calidad x^v en los estados 3 y 4.
c) La adición de calor por lb_m de fluido.
d) El calor desechado por lb_m de fluido.
e) La potencia mecánica por lb_m de fluido para cada una de las cuatro etapas.
f) El coeficiente de desempeño ω para el ciclo.

9.5. ¿Cuál es la manera más eficaz de aumentar el coeficiente de desempeño de un refrigerador de Carnot: incrementar T_C con T_H constante, o disminuir T_H con T_C constante? Para un refrigerador real, ¿tiene sentido alguna de estas estrategias?

9.6. Para comparar el desempeño de un ciclo real con un ciclo de Carnot, en principio se tiene que elegir la temperatura que se usará para el cálculo de Carnot. Considere un ciclo de refrigeración por compresión de vapor en el que las temperaturas del fluido promedio en el condensador y evaporador son T_H y T_C, respectivamente. En cuanto a T_H y T_C, la transferencia de calor sucede con respecto a los alrededores a temperatura $T_{\sigma H}$ y $T_{\sigma C}$. ¿Cuál proporciona el cálculo más conservador de ω(Carnot): Un cálculo con base en T_H y T_C, o en $T_{\sigma H}$ y $T_{\sigma C}$?

9.7. Una máquina de Carnot está conectada a un refrigerador de Carnot, de tal modo que todo el trabajo producido por la máquina es usado por el refrigerador en la extracción de calor desde un depósito térmico a 0 °C a con una relación de 35 kJ s^{-1}. La fuente de energía para la máquina de Carnot es un depósito térmico a 250 °C. Si ambos dispositivos descargan calor a los alrededores a 25 °C, ¿cuánto calor absorbe la máquina desde su depósito fuente de calor?

Si el coeficiente de desempeño real del refrigerador es $\omega = 0.6\ \omega_{\text{Carnot}}$ y si la eficiencia térmica de la máquina es $\eta = 0.6\ \eta_{\text{Carnot}}$, ¿cuánto calor absorbe la máquina de su depósito fuente de calor?

9.8. Un sistema de refrigeración requiere 1.5 kW de potencia para una relación de refrigeración de 4 kJ s^{-1}.

a) ¿A qué es igual el coeficiente de desempeño?
b) ¿Cuánto calor se disipa en el condensador?
c) ¿Si el calor que se disipa está a 40 °C, ¿cuál es la temperatura más baja que el sistema tiene la posibilidad de mantener?

9.9. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor funciona de acuerdo con el ciclo de la figura 9.1. El refrigerante es tetrafluoroetano (tabla 9.1, figura G.2). Para cada uno de los conjuntos de condiciones de operación siguientes, calcule la relación de circulación del refrigerante, la rapidez de transferencia de calor en el condensador, la potencia necesaria, el coeficiente de desempeño del ciclo y el coeficiente de desempeño de un ciclo de refrigeración de Carnot que funciona entre los mismos niveles de temperatura.

a) Evaporación $t = 30(°F)$; condensación $t = 80(°F)$; η(compresor) = 0.79; relación de enfriamiento = $600(\text{Btu})(\text{s})^{-1}$.
b) Evaporación $t = 20(°F)$; condensación $t = 80(°F)$; η(compresor) = 0.78; relación de enfriamiento = $500(\text{Btu})(\text{s})^{-1}$.
c) Evaporación $t = 10(°F)$; condensación $t = 80(°F)$; η(compresor) = 0.77; relación de enfriamiento = $400(\text{Btu})(\text{s})^{-1}$.
d) Evaporación $t = 0(°F)$; condensación $t = 80(°F)$; η(compresor) = 0.76; relación de enfriamiento = $300(\text{Btu})(\text{s})^{-1}$.
e) Evaporación $t = -10(°F)$; condensación $t = 80(°F)$; η(compresor) = 0.75; relación de enfriamiento = $200(\text{Btu})(\text{s})^{-1}$.

9.10. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor funciona de acuerdo con el ciclo de la figura 9.1. El refrigerante es agua. Se conoce que la evaporación es $t = 4$ °C, la condensación $t = 34$ °C, η(compresor) = 0.76, y la relación de enfriamiento = 1 200 kJ s^{-1}, calcule la cantidad de circulación del refrigerante, la rapidez de la transferencia de calor en el condensador, la potencia necesaria, el coeficiente de desempeño del ciclo, y el coeficiente de desempeño de un ciclo de refrigeración de Carnot que funciona entre los mismos niveles de temperatura.

9.11. Un refrigerador con tetrafluoroetano como refrigerante (tabla 9.1, figura G.2) funciona con una temperatura de evaporación de $-15(°F)$ y una temperatura de condensación de $80(°F)$. El refrigerante como líquido saturado fluye desde el condensador a través de una válvula de expansión hacia dentro del evaporador, de la cual surge como vapor saturado.

a) Para una relación de enfriamiento de 5(Btu)(s)$^{-1}$, ¿cuál es la cantidad que circula de refrigerante?

b) ¿En cuánto se reduciría la cantidad que circula si la válvula de estrangulación se sustituye por una turbina en la que el refrigerante se expande isentrópicamente?

c) Suponga que el ciclo del inciso *a*) se modifica por la inclusión de un intercambiador de calor, en contracorriente entre el condensador y la válvula de estrangulamiento, en el cual el calor se transfiere al vapor que regresa del evaporador. Si el líquido del condensador entra en el intercambiador a 80(°F) y si el vapor del evaporador entra en el intercambiador a –15(°F) y sale a 70(°F), ¿cuál es la cantidad que circula de refrigerante?

d) Para cada uno de los incisos *a*), *b*) y *c*), calcule el coeficiente de desempeño para la compresión isentrópica del vapor.

9.12. Un sistema de refrigeración por compresión de vapor es convencional, excepto por la instalación de un intercambiador de calor en contracorriente para subenfriar el líquido del condensador por el intercambio de calor con la corriente de vapor del evaporador. La diferencia de temperatura mínima para la transferencia de calor es 10(°F). El tetrafluoroetano es el refrigerante (tabla 9.1, figura G.2), que evapora a 20(°F) y condensa a 80(°F). La carga de calor en el evaporador es de 2 000(Btu)(s)$^{-1}$. Si la eficiencia del compresor es de 75%, ¿cuál es la potencia necesaria?

¿Cómo se compara este resultado con la potencia requerida por el compresor si el sistema funciona sin el intercambiador de calor? ¿Cómo se compara la cantidad que circula del refrigerante para los dos casos?

9.13. Considere el ciclo de refrigeración por compresión de vapor en la figura 9.1 con el tetrafluoroetano como refrigerante (tabla 9.1, figura G.2). Si la temperatura de evaporación es de 10(°F), muestre el efecto de la temperatura de condensación en el coeficiente de desempeño mediante cálculos para las temperaturas de condensación de 60, 80 y 100(°F).

a) Suponga compresión isentrópica del vapor.

b) Suponga una eficiencia del compresor de 75%.

9.14. Se utiliza una bomba de calor para calentar una casa en el invierno y para enfriarla en el verano. Durante el invierno, el aire externo sirve como una fuente de calor de baja temperatura; durante el verano, actúa como un disipador de calor de temperatura alta. La rapidez de transferencia de calor a través de las paredes y del techo de la casa es de 0.75 kJ s^{-1} por cada °C de diferencia de temperatura entre el interior y el exterior de la casa, en verano y en invierno. El motor de la bomba de calor es especificado a 1.5 kW. Calcule la temperatura exterior mínima para que la casa se conserve a 20 °C durante el invierno y la temperatura exterior máxima para que la casa se mantenga a 25 °C durante el verano.

9.15. Se suministra metano seco por un compresor y un sistema de enfriamiento previo para el refrigerador de un sistema de metano líquido de Linde (figura 9.6) a 180 bar y 300 K. El metano de baja presión sale del refrigerador a una temperatura de 6 °C más baja que la temperatura de entrada del metano de alta presión. El separador funciona a 1 bar, y el producto es líquido saturado a esta presión. ¿Cuál es la fracción máxima que se puede licuar del metano que entra al refrigerador? *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (pie de página 7) es una fuente de información para el metano.

9.16. Trabaje de nuevo con el problema anterior para el metano que entra a 200 bar y tiene un enfriamiento previo a 240 K por refrigeración externa.

9.17. En un periódico rural se presenta una nota sobre una nueva unidad para un establo, en la cual se combina un refrigerador de leche con un calentador de agua. La leche debe, por supuesto, ser refrigerada, y el agua caliente se requiere con fines de lavado. El establo está equipado con un refrigerador eléctrico convencional enfriado por aire y con un calentador eléctrico de resistencia para el agua. Se dice que la nueva unidad proporciona tanto la refrigeración necesaria como el agua caliente requerida a un costo de energía eléctrica cercano al del funcionamiento del refrigerador en la instalación normal. Para evaluar esta afirmación, compare dos unidades de refrigeración: La unidad anunciada toma 50 000(Btu)(hr)$^{-1}$ desde un enfriador de leche a 30(°F) y descarga calor a través de un condensador a 150(°F) para elevar la temperatura del agua desde 56 hasta 146(°F). La unidad convencional toma la misma cantidad de calor desde el mismo enfriador de leche a 30(°F) y descarga calor a través de un condensador enfriado por aire a 120(°F); además, la misma cantidad de agua se calienta eléctricamente de 56 a 146(°F). Calcule la energía eléctrica necesaria *total* para los dos casos, suponiendo que el trabajo real en ambos es 50% más del requerido por los refrigeradores de Carnot que funcionan entre las temperaturas dadas.

9.18. Un sistema de refrigeración de cascada de dos etapas (véase la figura 9.3) funciona entre $T_C = 210$ K y $T_H = 305$ K. Las temperaturas intermedias son $T'_C = 255$ K y $T'_H = 260$ K. Los coeficientes de desempeño ω de cada etapa son 65% de los valores correspondientes para un refrigerador de Carnot. Calcule el valor de ω para la cascada real, y compárelo con el refrigerador de Carnot que funciona entre T_C y T_H.

9.19. Haga un estudio paramétrico para el proceso de licuefacción de Claude que se estudió en la sección 9.6 y en el ejemplo 9.3. En particular, demuestre numéricamente el efecto de cambiar el valor de extracción x en otras variables de proceso. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (pie de página 7) es una fuente de datos para el metano.

9.20. El condensador de un refrigerador doméstico por lo regular se encuentra debajo del aparato; de este modo, el refrigerante condensado intercambia calor con el aire doméstico, el cual tiene una temperatura promedio de aproximadamente 70(°F). Se propone reconfigurar un refrigerador de modo que el condensador se encuentre *fuera* del hogar, donde la temperatura promedio anual es de aproximadamente 50(°F). Discuta los puntos a favor y en contra de esta propuesta. Suponga una temperatura del congelador de 0(°F) y un coeficiente real de realización de 60% de un refrigerador de Carnot.

9.21. Un concepto erróneo muy común es que el coeficiente de realización o de desempeño de un refrigerador debe ser menor que la unidad. De hecho, rara vez es éste el caso. Para saber por qué, considere un refrigerador real para el que $\omega = 0.6\omega_{\text{Carnot}}$. ¿Qué condición debe satisfacerse a fin de que $\omega < 1$? Suponga que T_H es fija.

9.22. Un horno deja de funcionar en un hogar durante el invierno. Por fortuna, queda la energía eléctrica. El residente, que es un ingeniero, le dice a su esposa que no se preocupe; por lo que se trasladarán a la cocina, donde el calor disipado desde el refrigerador puede mantener de manera temporal un espacio doméstico confortable. Sin embargo (como el ingeniero recordará), la cocina pierde calor

hacia el exterior. Haga uso de los siguientes datos para determinar la rapidez permisible de pérdida de calor (en kW) desde la cocina para que la proposición del ingeniero tenga sentido.

Datos: Temperatura deseada en la cocina = 290 K.
Temperatura de la hielera del refrigerador = 250 K.
Promedio del consumo de energía mecánica del refrigerador = 0.40 kW.
Desempeño: Actual ω = 65% de Carnot ω.

9.23. Cincuenta (50) kmol hr^{-1} de tolueno líquido a 1.2 bar se enfrían de 100 a 20 °C. Se utiliza un ciclo de refrigeración por compresión de vapor para ese propósito. El amoniaco es el fluido de trabajo. La condensación en el ciclo se efectúa mediante un intercambiador de calor, que es enfriado por el aire de un ventilador de aspas para el cual se puede suponer que la temperatura del aire se mantiene esencialmente constante a 20 °C. Determine:

a) Los niveles de presión tanto superior como inferior (en bar) en el ciclo de refrigeración.
b) La rapidez de circulación del amoniaco (en mol s^{-1}).

Suponga 10 °C de aproximación mínima ΔTs para intercambio de calor. Datos para el amoniaco:

$$\Delta H_n^{lv} = 23.34 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\ln P^{\text{sat}} = 45.327 - \frac{4\,104.67}{T} - 5.146 \ln T + 615.0 \frac{P^{\text{sat}}}{T^2}$$

donde P^{sat} está dado en bar y T en kelvin.

Capítulo 10

Equilibrio vapor/líquido: Introducción

En los capítulos anteriores se trató ampliamente con sustancias puras o mezclas de composición constante, por ejemplo, el aire. De cualquier modo, los cambios en la composición es el efecto deseado, no sólo para las reacciones químicas, sino también para una cantidad de operaciones de transferencia de masa industrialmente importante. De ese modo, la composición será una variable básica en los capítulos restantes de este libro. Procesos tales como destilación, absorción y extracción ponen en contacto fases de diferente composición, y cuando no están en equilibrio, la masa que se transfiere entre ellas altera sus composiciones. Tanto la extensión del cambio como la rapidez de transferencia dependen de la desviación del sistema del equilibrio. Así, para el tratamiento cuantitativo de la transferencia de masa es necesario conocer T, P y las composiciones de fase en el equilibrio.

La coexistencia de fases más encontrada en la práctica industrial son el vapor y el líquido, aunque también se hallan los sistemas líquido/líquido, vapor/sólido y líquido/sólido. En el presente capítulo primero se analizará la naturaleza del equilibrio, y después se considerarán dos reglas que dan el número de variables independientes requeridas para determinar los estados de equilibrio. En la sección 10.3 hay un estudio cualitativo del comportamiento de fase vapor/líquido. En la sección 10.4 se introducen dos formulaciones simples que permiten el cálculo de temperaturas, presiones y composiciones de fase para sistemas en equilibrio vapor/líquido. La primera, conocida como ley de Raoult, es válida sólo para sistemas a presiones de bajas a moderadas y, en general, es para sistemas que incluyen especies químicas similares. La segunda, conocida como ley de Henry, resulta válida para cualesquiera de las especies presentes en concentración baja, pero como se introduce en este caso, además se limita a sistemas de bajas a moderadas presiones. Una modificación de la ley de Raoult que elimina la restricción de especies químicas similares, se analiza en la sección 10.5. Por último, en la sección 10.6 se consideran cálculos que se apoyan en relaciones de equilibrio o valores K. El estudio del equilibrio vapor/líquido se examinará con mayor detalle en los capítulos 12 y 14.

10.1 LA NATURALEZA DEL EQUILIBRIO

Se reconoce al equilibrio como una condición estática donde, con el tiempo, no ocurre cambio alguno en las propiedades macroscópicas de un sistema, lo cual implica un balance de todos los potenciales que pueden ocasionar un cambio. En la práctica de la ingeniería, la suposición de equilibrio se justifica sólo cuando conduce a resultados de exactitud satisfactoria. Por ejemplo, en el rehervidor de una columna de

destilación, po lo general se supone el equilibrio entre las fases de vapor y líquido. Para cantidades de vaporización finitas esto es una aproximación, de cualquier modo no introduce un error significativo en los cálculos técnicos.

Un sistema aislado que consta de las fases en contacto estrecho líquida y vapor, con el tiempo alcanza un estado final en donde no existe tendencia para que suceda un cambio dentro del mismo. La temperatura, la presión y las composiciones de fase logran los valores finales que en adelante permanecen fijos. El sistema se halla en equilibrio. A pesar de eso, en el nivel microscópico no son estáticas las condiciones. Las moléculas contenidas en una fase en un instante dado son diferentes a las que después ocupan la misma fase. Las moléculas con velocidades lo suficiente altas próximas a la zona interfacial superan las fuerzas superficiales y atraviesan a la otra fase. De cualquier modo, la rapidez promedio de intercambio de moléculas es igual en ambas direcciones, sin que ocurra transferencia neta de material a través de la zona interfacial.

Medidas de la composición

Las tres medidas más comunes de la composición son: fracción masa, fracción mol y concentración molar. Las dos primeras se definen como la relación de masa o número de moles de una especie química particular en una mezcla o solución, con respecto a la masa total o número de moles de la mezcla o solución:

$$x_i \equiv \frac{m_i}{m} = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}} \qquad \text{o} \qquad x_i \equiv \frac{n_i}{n} = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}}$$

La concentración molar se define como la relación de la fracción mol de una especie química particular en una mezcla o solución con respecto al volumen molar de la mezcla o solución:

$$C_i \equiv \frac{x_i}{V}$$

Dicha cantidad tiene unidades de moles de i por unidad de volumen. Para los procesos de flujo conviene sugerir su expresión como una relación de cantidades. Al multiplicar y dividir por la relación $\dot{n}$ de flujo molar se obtiene:

$$C_i = \frac{\dot{n}_i}{q}$$

donde $\dot{n}_i$ es la relación de flujo molar de la especie i, en tanto que q se precisa como la relación de flujo volumétrico.

La masa molar de una mezcla o solución es, por definición, la suma ponderada de las masas molares con la fracción mol de todas las especies presentes:

$$M \equiv \sum_i x_i M_i$$

10.2 REGLA DE FASE. TEOREMA DE DUHEM

La regla de fase para sistemas sin reacción, que se introduce sin demostración en la sección 2.7, resulta de la aplicación de una regla algebraica. De ese modo, el número de variables que se fijan en forma independiente en un sistema en equilibrio es la diferencia entre el número total de variables que caracterizan el estado intensivo del sistema y el número de ecuaciones independientes que se escriben al relacionar las variables.

El estado *intensivo* de un sistema *PVT* con N especies químicas y π fases en equilibrio se caracteriza por las variables intensivas, temperatura T, presión P y $N-1$ fracciones mol[1] para cada fase. El número de estas variables de la regla de fase son $2 + (N-1)(\pi)$. Las masas de las fases no son variables según la regla de fase, porque no tienen influencia sobre el estado intensivo del sistema.

Como será evidente más adelante en este capítulo, es posible escribir una ecuación de equilibrio de fase independiente, que relacione las variables intensivas para cada una de las N especies por cada par de fases presentes. De esa manera, el número de ecuaciones de equilibrio de fase independiente es $(\pi - 1)(N)$. La diferencia entre el número de variables de la regla de fase y de ecuaciones independientes que las relacionan, es el número de variables que es posible fijar en forma independiente. Y se le conoce como grados de libertad del sistema F, el número es:

$$F = 2 + (N - 1)(\pi) - (\pi - 1)(N)$$

Después de simplificarla, ésta será la regla de las fases:

$$\boxed{F = 2 - \pi + N} \tag{2.7}$$

El *teorema de Duhem* es otra regla, parecida a la regla de la fase, aunque menos célebre. Dicha regla se aplica a sistemas cerrados en equilibrio, para los cuales se fijan los estados extensivo e intensivo del sistema. Se dice que el estado de tal sistema está *completamente determinado*, y se caracteriza no sólo por las $2 + (N - 1)\,\pi$ variables intensivas de la regla de fase, sino además por las π variables extensivas representadas por las masas (o número de moles) de las fases. De esta manera, el número total de variables es:

$$2 + (N - 1)\pi + \pi = 2 + N\pi$$

Si el sistema es cerrado y se forma por cantidades determinadas de las especies químicas presentes, resulta viable escribir una ecuación de balance de material para cada una de las N especies químicas, las cuales además de las $(\pi - 1)N$ ecuaciones de equilibrio de fase, proporcionan un número total de ecuaciones independientes igual a:

$$(\pi - 1)N + N = \pi N$$

Por lo tanto, la diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones es:

$$2 + N\pi - \pi N = 2$$

De acuerdo con este resultado, el teorema de Duhem se establece como sigue:

Para cualquier sistema cerrado que se forma originalmente por las masas conocidas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio se determina por completo cuando se fijan dos variables independientes cualesquiera.

Las dos variables independientes que están sometidas a especificación en general son intensivas o extensivas. Sin embargo, el número de variables *intensivas independientes* se conocen por la regla de fase. Así, cuando $F = 1$ al menos una de las dos variables debe ser extensiva, y cuando $F = 0$, ambas deben serlo.

[1] Sólo $N - 1$ fracciones mol son necesarias, porque $\sum_i x_i = 1$.

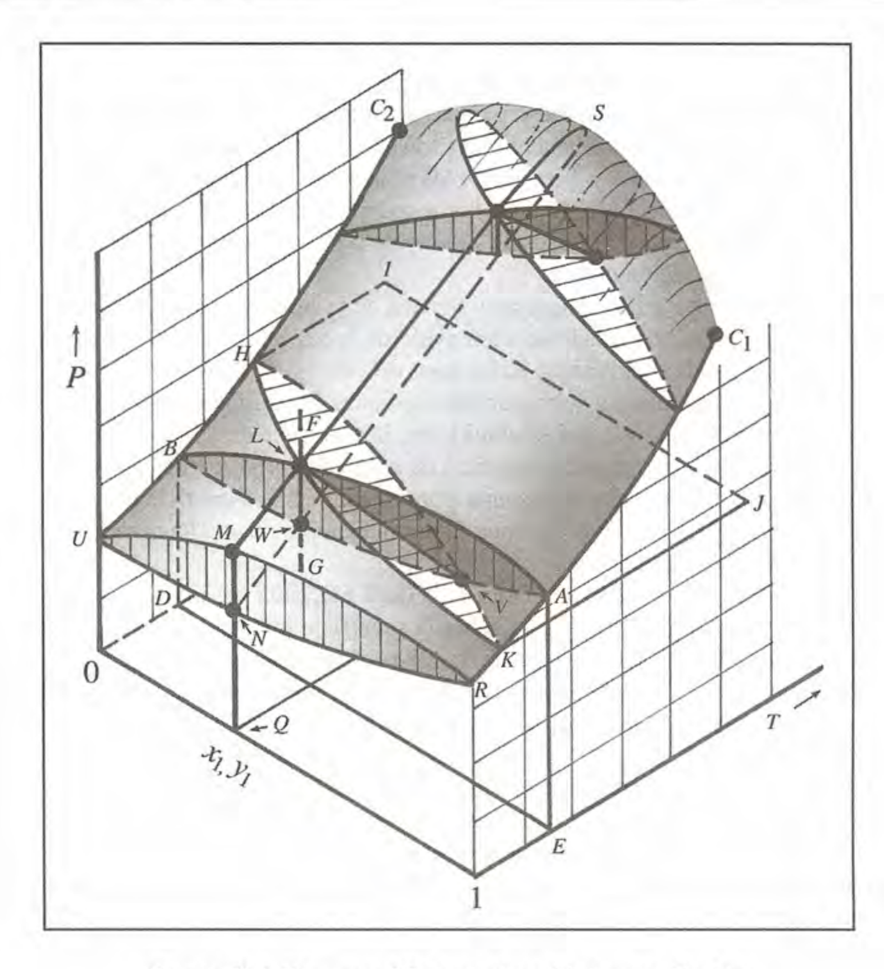


Figura 10.1: Diagrama *PTxy* para el equilibrio vapor/líquido.

10.3 EVL: COMPORTAMIENTO CUALITATIVO

Se considera al equilibrio vapor/líquido (EVL) como el estado de coexistencia de las fases vapor y líquido. El presente análisis cualitativo se limita a estudiar los sistemas constituidos de dos especies químicas, ya que los sistemas de mayor complejidad no se representan adecuadamente en forma gráfica.

Cuando $N = 2$, la regla de la fase será $F = 4 - \pi$. Ya que debe haber al menos una fase ($\pi = 1$), el número máximo de variables según la regla de la fase que deben especificarse para fijar el estado intensivo del sistema es *tres*: en particular, P, T y una fracción molar (o de masa). Debido a eso, es posible que todos los estados de equilibrio del sistema se representen en el espacio tridimensional P-T-composición. En este espacio, los estados de *pares* de fases que coexisten en equilibrio ($F = 4 - 2 = 2$) definen superficies. En la figura 10.1 se exhibe un diagrama esquemático tridimensional que explica estas superficies para el EVL.

Dicha figura indica de modo esquemático las superficies P-T-composición, las cuales contienen los estados de equilibrio de vapor y líquido saturados para las especies 1 y 2 de un sistema binario. En este caso, la especie 1 es el "más ligero" o el más volátil. La superficie inferior incluye los estados de vapor saturado;

que es la superficie P-T-y_1. La superficie superior incluye los estados de líquido saturado; ésta es la superficie P-T-x_1. Tales superficies se cortan transversalmente a lo largo de las líneas $RKAC_1$ y $UBHC_2$, que representan las curvas de presión de vapor en función de T para especies puras 1 y 2. Además, las superficies inferior y superior forman una superficie redondeada continua a través de la parte superior del diagrama entre C_1 y C_2, los puntos críticos de especies puras 1 y 2; en tanto, los puntos críticos de las numerosas mezclas de las dos especies se encuentran a lo largo de una línea en el borde redondeado de la superficie entre C_1 y C_2. Esta línea crítica se define por los puntos en que las fases de vapor y de líquido en equilibrio son idénticas. Más adelante se analizará ampliamente la región crítica.

La región del líquido subenfriado se encuentra arriba de la superficie superior de la figura 10.1; mientras que la región de vapor supercalentado se sitúa abajo de la superficie inferior. El espacio interno entre ambas superficies es la región de coexistencia de las fases de vapor y líquido. Si uno comienza con un líquido en F y reduce la presión a temperatura y composición constantes a lo largo de la línea vertical FG, la primera burbuja de vapor aparece en el punto L, que se ubica sobre la superficie de arriba. De esa forma, L es un *punto de burbuja*, y la superficie de arriba es la superficie de punto de burbuja. El estado de la burbuja de vapor en equilibrio con el líquido en L se debe representar por un punto en la superficie inferior a la temperatura y presión de L. Dicho punto se indica por V. La línea LV es un ejemplo de una *línea de pliegue*, la cual une los puntos que representan fases en equilibrio.

Conforme más se reduce la presión a lo largo de la línea FG, cada vez más líquido se vaporiza hasta W, donde el proceso se termina. Así, W se localiza sobre la superficie inferior y representa un estado de vapor saturado que tiene la composición de la mezcla. Ya que W es el punto en el que desaparecen las últimas gotas de líquido (rocío), es un *punto de rocío*, y el área inferior es la superficie de punto de rocío. La reducción continua de la presión simplemente conduce a la región de vapor sobrecalentado.

Debido a la complejidad de la figura 10.1, las características detalladas del EVL binario por lo general se representan mediante gráficas en dos dimensiones que despliegan los diferentes planos que cortan al diagrama tridimensional. Los tres planos principales, cada uno perpendicular a uno de los ejes coordenados, se ilustran en la figura 10.1. De ese modo, un plano vertical que es perpendicular al eje de temperatura se perfila como $A\ E\ D\ B\ L\ A$. Las líneas sobre este plano forman un diagrama de fase P-x_1-y_1 a T constante. Si varias de estas líneas se proyectan únicamente sobre un plano paralelo se obtiene un diagrama como el de la figura 10.2*a*, el cual muestra gráficas P-x_1-y_1 para tres diferentes temperaturas. Una para T_a representa la sección de la figura 10.1 indicada por $A\ E\ D\ B\ L\ A$. Las líneas horizontales son líneas de pliegue que unen las composiciones de las fases en equilibrio. Las temperaturas T_b y T_d se sitúan entre las dos temperaturas críticas de las especies puras identificadas por C_1 y C_2 en la figura 10.1. Por lo tanto, las curvas para ambas temperaturas no se extienden más allá del diagrama. Los puntos críticos de la mezcla se representan por la letra C. Cada uno es un punto tangente en el cual una línea horizontal toca la curva; esto es así porque todas las líneas de pliegue que unen las fases en equilibrio son horizontales, y la línea de pliegue que une fases *idénticas* (la definición de un punto crítico), por lo tanto, debe ser la última que corte el diagrama.

Un plano horizontal que atraviesa la figura 10.1, y es perpendicular al eje P se identifica por $K\ J\ I\ H\ L\ K$. Vistas de arriba, las líneas sobre este plano expresan un diagrama T-x_1-y_1. Cuando las líneas para varias presiones se proyectan sobre un plano paralelo, el diagrama resultante aparece como en la figura 10.2*b*. Tal figura es análoga a la 10.2*a*, excepto que representa el comportamiento de fases para tres presiones constantes, P_a, P_b y P_d. Alguno para P_a representa la sección de la figura 10.1 indicada por $K\ J\ I\ H\ L\ K$. Mientras que la presión P_b se encuentra entre las presiones críticas de las dos especies puras en los puntos C_1 y C_2. La presión P_d está arriba de las presiones críticas de *ambas* especies puras; por lo tanto, aparecen los diagramas T-x_1-y_1 como una "isla". Es poco común el comportamiento semejante de P-x_1-y_1 [figura 10.2*a*)].

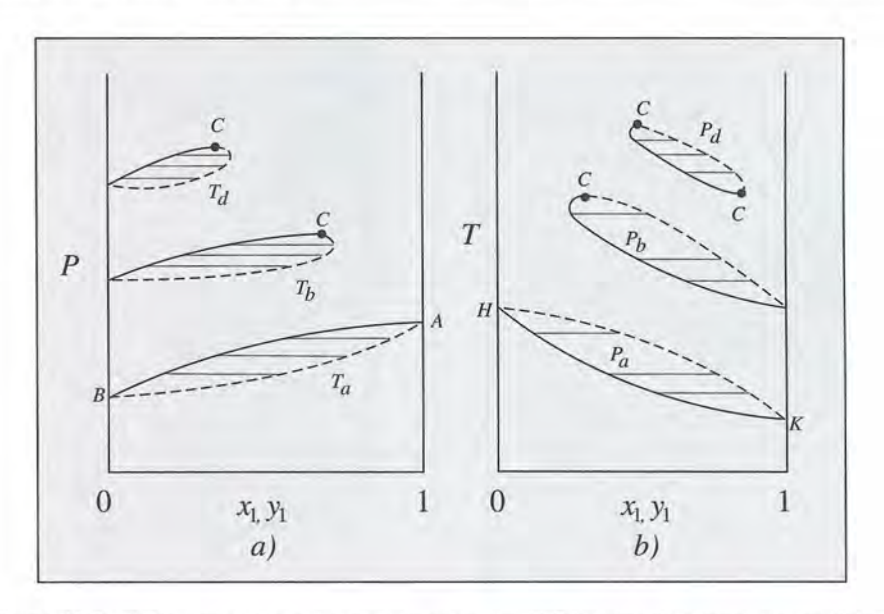


Figura 10.2: *a*) Diagrama $P\,x\,y$ para tres temperaturas. *b*) Diagrama $T\,x\,y$ para tres presiones. — Líquido saturado (línea de burbuja); - - - Vapor saturado (línea de rocío).

Otras gráficas posibles son la fracción mol de vapor y_1 en función de la fracción mol de líquido x_1 ya sea para las condiciones de T constante de la figura 10.2*a*), o las condiciones de P constante de la figura 10.2*b*).

El tercer plano que se identifica en la figura 10.1, el cual es vertical y perpendicular al eje de composición, pasa por los puntos $S\,L\,M\,N$ y Q. Cuando se proyectan sobre un plano paralelo, las líneas desde los diversos planos presentan un diagrama tal como el que se aprecia en la figura 10.3, que es el diagrama *P-T*; en tanto, las líneas $U\,C_2$ y RC_1 son las curvas de presión de vapor para las especies puras, identificadas por las mismas letras que en la figura 10.1. Cada rizo interno representa el comportamiento *P-T* del líquido y de vapor saturados para una *mezcla de composición fija*; los diferentes rizos son para distintas composiciones. Es evidente que la relación *P-T* para el líquido saturado es distinta a la de vapor saturado de la misma composición. Esto contrasta con el comportamiento de una especie pura, en donde coinciden las líneas de rocío y de burbuja. En los puntos A y B de la figura 10.3 se cruzan las líneas de líquido y de vapor saturados. En esos puntos, un líquido saturado de una composición y un vapor saturado de otra composición tienen las mismas T y P y, debido a esto, las dos fases están en equilibrio. Las líneas de pliegue que relacionan los puntos de coincidencia en A y B son perpendiculares al plano *P-T*, como se ilustra por la línea de pliegue $V\,L$ de la figura 10.1.

El punto crítico de una mezcla binaria se produce donde la punta de una espira en la figura 10.3 es tangente a la curva envolvente. Dicho de otra manera, la curva envolvente es el lugar geométrico crítico. Es posible comprobar lo anterior al considerar dos espiras adyacentes cercanas y observar lo que sucede en el punto de intersección cuando su separación es infinitesimal. La figura 10.3 exhibe que la ubicación del punto crítico en la saliente de la espira varía con la composición. Para una especie pura el punto crítico se encuentra a la temperatura y presión más altas, donde las fases de vapor y líquido coexisten, pero por lo general esto no lo es para una mezcla. Por lo tanto, en ciertas condiciones un proceso de condensación sucede como resultado de una *reducción* en la presión.

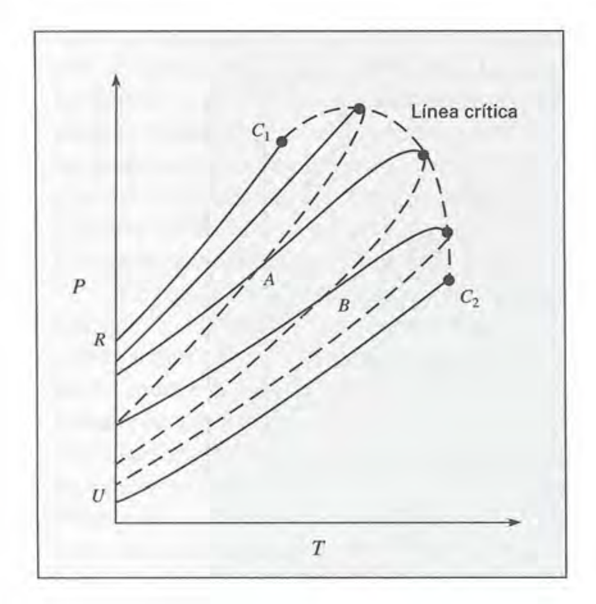


Figura 10.3: Diagrama *PT* para diferentes composiciones.
— Líquido saturado (línea de burbuja)
- - - Vapor saturado (línea de rocío)

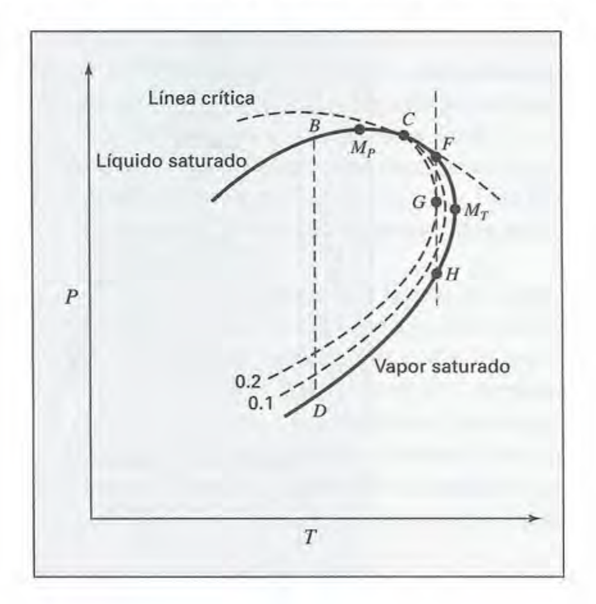


Figura 10.4: Parte de un diagrama *PT* en la región crítica.

Considere la sección de la punta alargada de una simple espira *P*-*T* que se indica en la figura 10.4. El punto crítico está en *C*. Los puntos de presión y temperatura máximas se identifican como M_P y M_T. Las curvas discontinuas internas indican la fracción global del sistema, el cual es líquido en una mezcla de dos fases de líquido y vapor. Como se esperaría, a la izquierda del punto crítico *C*, una reducción en la presión a lo largo de una línea tal como *B D*, se acompaña por la vaporización de líquido del punto de burbuja al punto de rocío. De cualquier modo, si la condición original corresponde al punto *F*, un estado de *vapor* saturado, la licuefacción se suscita hasta por reducción de la presión y logra un máximo en el punto *G*, después del cual la vaporización tiene lugar hasta que se logra el punto de rocío en el punto *H*. Este fenómeno se llama *condensación retrógrada*, y resulta importante en la operación de pozos profundos de gas natural, donde la presión y la temperatura en la formación subterránea hace posible estas condiciones representadas por el punto *F*. Si la presión en la cabeza del pozo es la del punto *G*, la corriente de productos que sale del pozo es una mezcla de líquido y vapor en equilibrio. Ya que en la fase líquida se concentran las especies menos volátiles, se consigue una separación importante. Dentro de la misma formación subterránea la presión tiende a bajar conforme se reduce el abastecimiento de gas. Si no se previene, esto conduciría a la formación de una fase líquida y una consecuente reducción en la producción del pozo. Por lo tanto, volver a presurizar es una práctica común; es decir, el gas pobre (del cual se han eliminado las especies más pesadas) se regresa al depósito subterráneo para mantener una presión elevada.

En la figura 10.5 se aprecia un diagrama *P*-*T* para el sistema etano(1)/*n*-heptano(2), y en la figura 10.6 se observa un diagrama y_1-x_1 para varias presiones del mismo sistema. De acuerdo con la convención, las fracciones mol de las especies más volátiles de la mezcla se grafican como y_1 y x_1. Las concentraciones máximas y mínimas de las especies más volátiles que se obtienen por destilación a una presión conocida se señalan por los puntos de intersección de la curva y_1-x_1 apropiada con la diagonal, a causa de tales puntos el

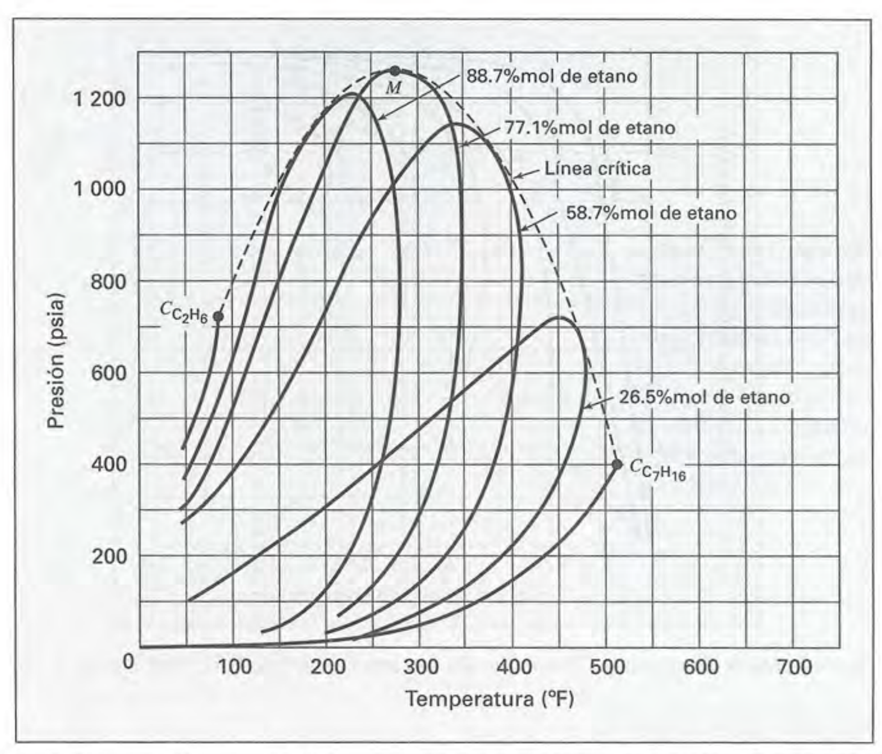


Figura 10.5: Etano/*n*-heptano: Diagrama *PT*. (Reproducido con autorización de F. H. Barr-David, *AIChE J.*, vol. 2, pp. 426-427, 1956.)

vapor y el líquido tienen la misma composición. De hecho, éstos son puntos críticos de la mezcla, a menos que $y_1 = x_1 = 0$ o $y_1 = x_1 = 1$. El punto *A* en la figura 10.6 representa la composición de las fases vapor y líquido a la presión máxima en la cual éstas coexisten en el sistema etano/*n*-heptano. La composición es casi 77%mol de etano y la presión de casi 1 263(psia). El punto correspondiente en la figura 10.5 se marca con *M*. Un conjunto completo de diagramas de fase consistentes para este sistema preparados por Barr-David.[2]

El diagrama *P-T* de la figura 10.5 es típico para mezclas de sustancias no polares, como los hidrocarburos. Un diagrama *P-T* para una clase muy diferente de sistema, metanol(1)/benceno(2), se exhibe en la figura 10.7. La naturaleza de las curvas en dicha figura indican lo difícil que es predecir el comportamiento de fase para especies muy diferentes como el metanol y el benceno.

Aunque el EVL en la región crítica resulta de considerable importancia en las industrias de gas natural y del petróleo, la mayoría de los procesos químicos se realizan a presiones muy reducidas. Las figuras 10.8 y 10.9 despliegan tipos comunes de comportamiento *P-x-y* y *T-x-y* en condiciones sumamente alejadas de la región crítica.

La figura 10.8*a* muestra información para tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30 °C. En este caso, la curva P-x_1 o de punto de burbuja sobre un diagrama P-x_1-y_1 se ubica por debajo de la relación lineal P-x_1, la cual es característica del comportamiento de la ley de Raoult, como se describe en la sección siguiente.

---

[2] F. H. Barr-David, *AIChE J.*, vol. 2, pp. 426, 1956.

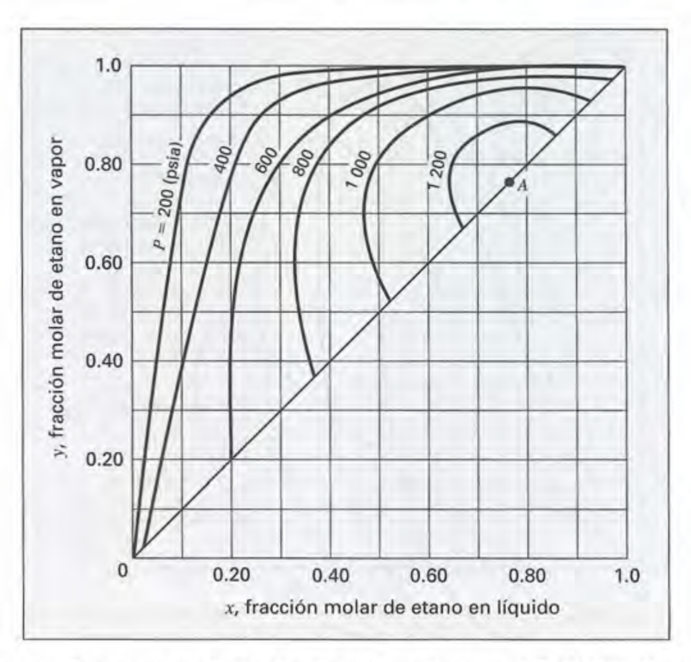


Figura 10.6: Etano/*n*-heptano: Diagrama *yx*. (Reproducido con autorización de F. H. Barr-David, *AIChE J*., vol. 2, pp. 426-427, 1956.)

Cuando estas desviaciones negativas de la linealidad son lo suficientemente grandes con respecto a la diferencia entre las dos presiones de vapor de especies puras, la curva P-x presenta un mínimo, como se ilustra en la figura 10.8*b* para el sistema cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2) a 30 °C. Dicha figura señala que la curva P-y_1 también posee un mínimo en el mismo punto. Así, en este punto donde $x_1 = y_1$, las curvas de los puntos de rocío y de burbuja son tangentes a la misma línea horizontal. Un líquido en ebullición de tal composición produce un vapor de idéntica composición y, debido a esto, el líquido no cambia su composición conforme se evapora, por lo que no es posible la separación por destilación de tal solución de ebullición constante. Para describir tal estado se emplea el término *azeótropo*.[3]

La información para el furano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30 °C que se ilustra en la figura 10.8*c*, proporcionan un ejemplo de un sistema en el cual la curva P-x_1 se localiza arriba de la relación lineal P-x_1. El sistema que se muestra en la figura 10.8*d* para el etanol(1)/tolueno(2) a 65 °C exhibe desviaciones positivas de la linealidad lo bastante grandes como para causar un *máximo* en la curva P-x_1. Tal estado es un azeótropo de presión máxima. Al igual que para el azeótropo de presión mínima, las fases vapor y líquido en equilibrio tienen la misma composición.

Las desviaciones negativas apreciables con respecto a la linealidad de P-x_1 reflejan fuertes atracciones intermoleculares en la fase líquida entre pares de moléculas diferentes que entre las semejantes. Por el contrario, resultan desviaciones positivas apreciables de soluciones para las cuales las fuerzas intermoleculares de la fase líquida entre moléculas semejantes son más fuertes que entre moléculas diferentes. Para tal caso, las fuerzas entre moléculas semejantes es posible que sean tan fuertes como para evitar miscibilidad comple-

[3] Una recopilación de información para estos estados se proporciona en J. Gmehling, *Azeotropic Data*, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1994.

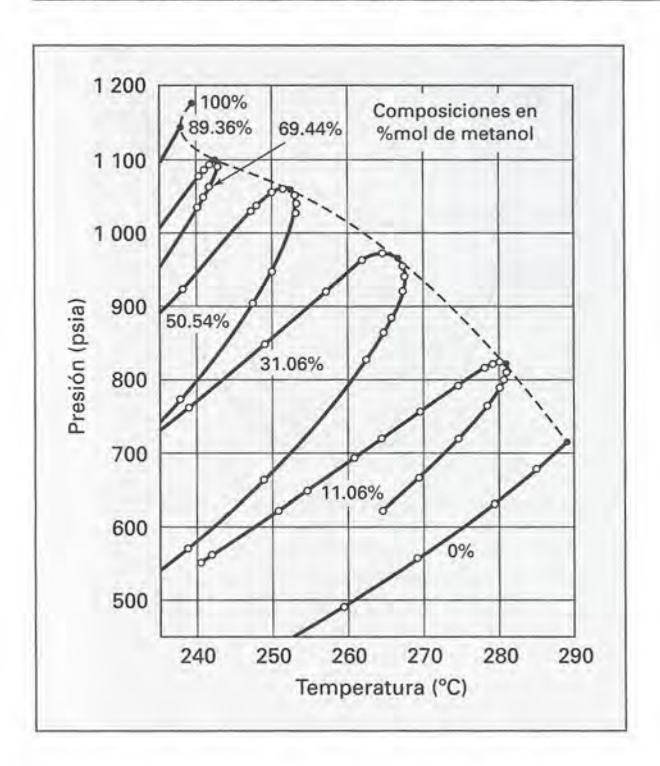


Figura 10.7: Diagrama *PT* de metanol/benceno. (Reimpreso de *Chem. Eng. Sci.*, vol. 19, J. M. Skaates y W. B. Kay, "The phase relations of binary systems that form azeotropes", pp. 431-444, copyright 1964, con autorización de Elsevier Science Ltd., Pergamon Imprint, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington OX5 IGB, UK.)

ta, y en tal caso el sistema forma dos fases líquidas que están separadas sobre un intervalo de composiciones, como se describe en la sección 14.4.

Ya que los procesos de destilación se efectúan con más frecuencia a presión que a temperatura constante, los diagramas de información T-x_1-y_1 a P constante son de interés práctico. Los cuatro diagramas que corresponden a los de la figura 10.8 se indican para presiones atmosféricas en la figura 10.9. Observe que las curvas del punto de rocío (t-y_1) se sitúan arriba de las curvas del punto de burbuja (T-x_1). Además, el azeótropo de presión mínima de la figura 10.8*b* aparece como un azeótropo de temperatura máxima (o ebullición máxima) en la figura 10.9*b*. Existe una correlación análoga entre las figuras 10.8*d* y 10.9*d*. Los diagramas y_1-x_1 a P constante para los mismos cuatro sistemas se ilustran en la figura 10.10. El punto en el que una curva cruza la línea diagonal del diagrama representa un azeótropo, para tal punto $y_1 = x_1$.

10.4 MODELOS SIMPLES PARA EL EQUILIBRIO VAPOR/LÍQUIDO

En la sección anterior se describe lo que se observa a través de los experimentos. Cuando la termodinámica se aplica al equilibrio vapor/líquido el objetivo es encontrar, mediante el cálculo, a las temperaturas, presiones y las composiciones de las fases en equilibrio. En realidad, la termodinámica proporciona el sistema matemático para una correlación, extensión, generalización, evaluación e interpretación sistemática de la información. Además, es el medio por el cual las predicciones de varias teorías de física molecular y de mecánica estadística es posible aplicarse para propósitos prácticos; ninguna se realiza sin *modelos* del comportamiento del sistema en equilibrio vapor/líquido. Los dos más simples son la ley de Raoult y la de Henry.

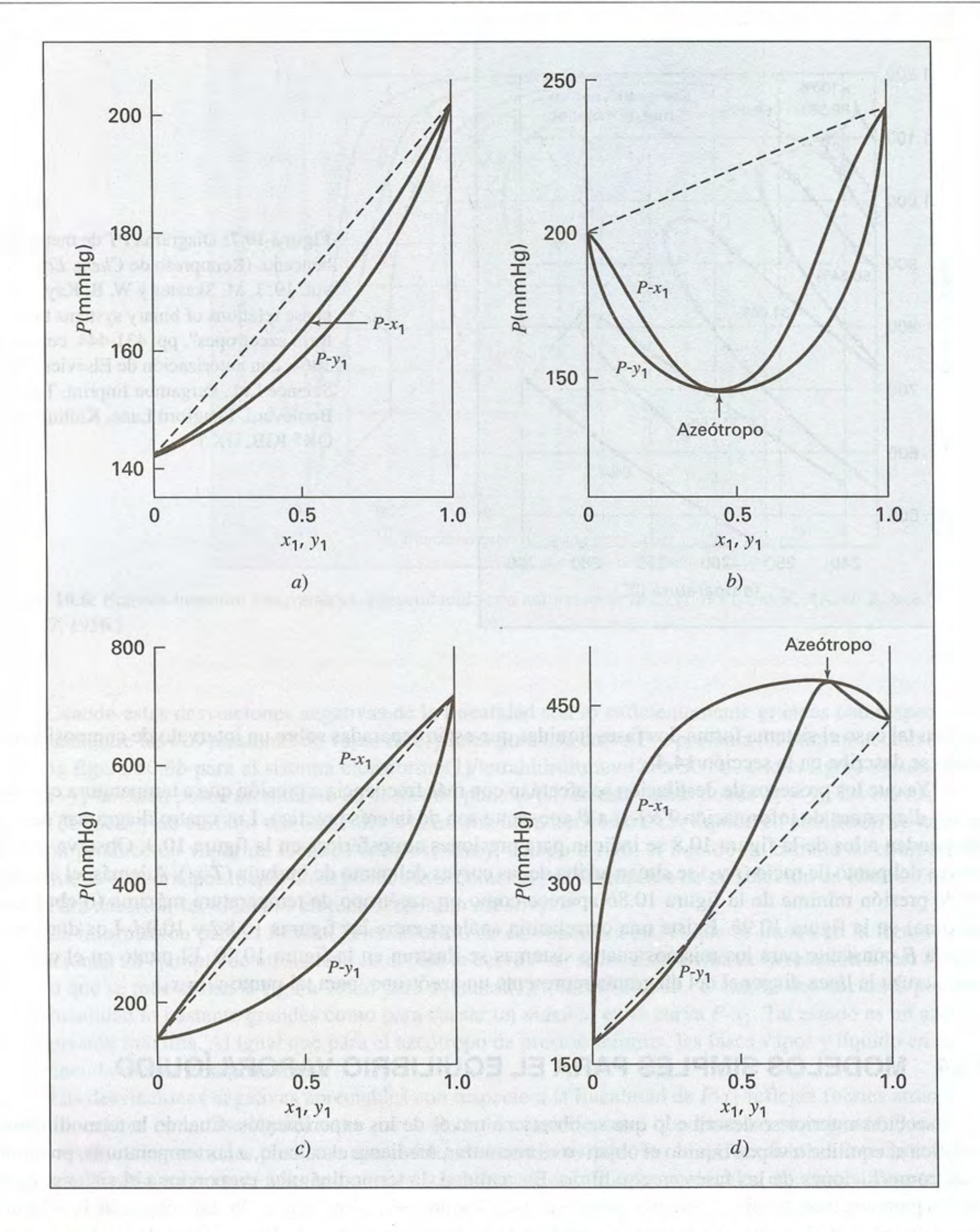


Figura 10.8: Diagramas $P\,x\,y$ a T constante: *a*) Tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30 ºC; *b*) Cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2) a 30 ºC; y *c*) furano(1)/tetracloruro de carbono(2) a 30 ºC; *d*) Etanol(1)/tolueno(2) a 65 ºC. Líneas discontinuas: relación $P\,x$ para la ley de Raoult.

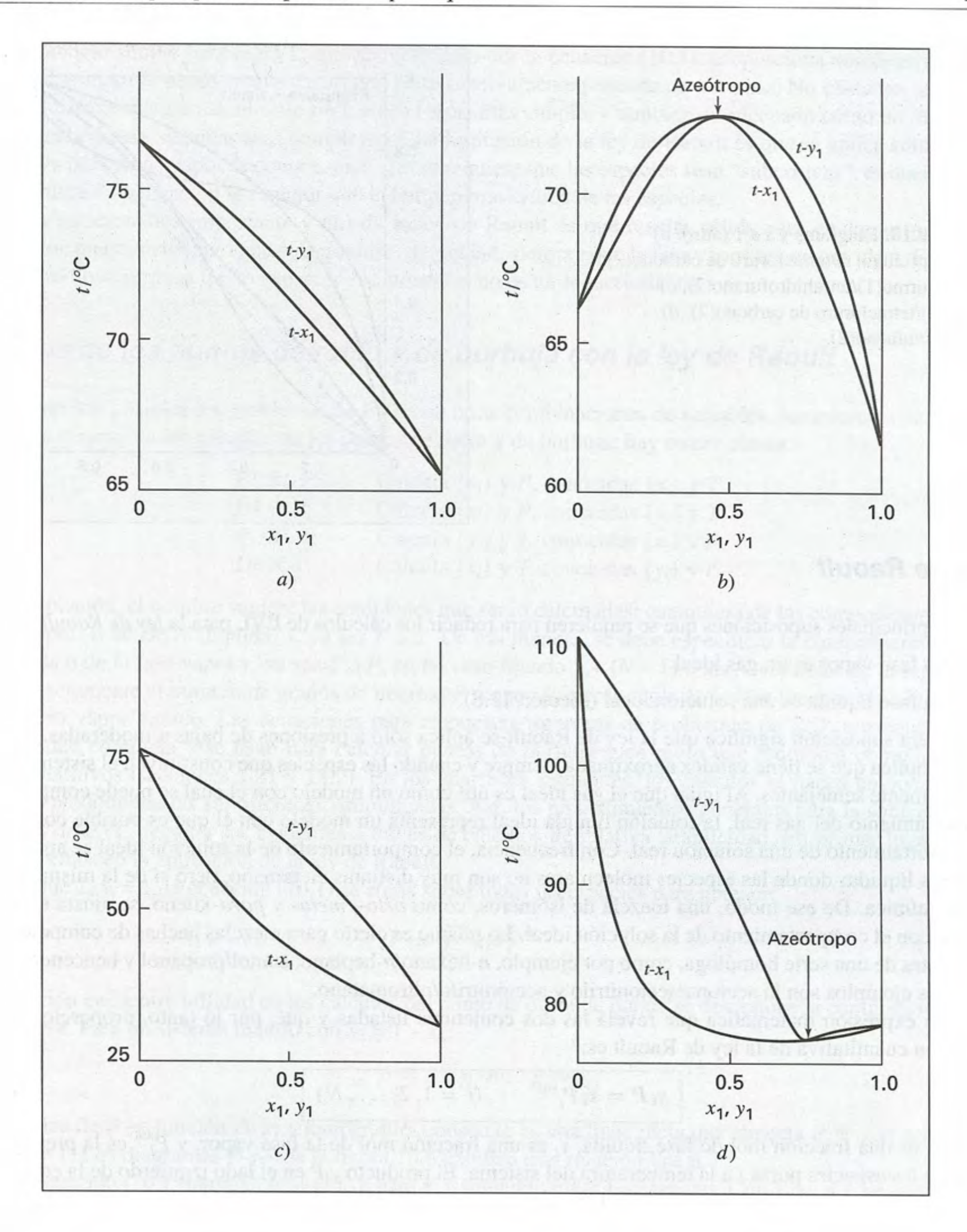


Figura 10.9: Diagramas $T\,x\,y$ a 1 (atm): *a)* Tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2); *b)* Cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2); *c)* Furano(1)/tetracloruro de carbono(2); *d)* Etanol(1)/tolueno(2).

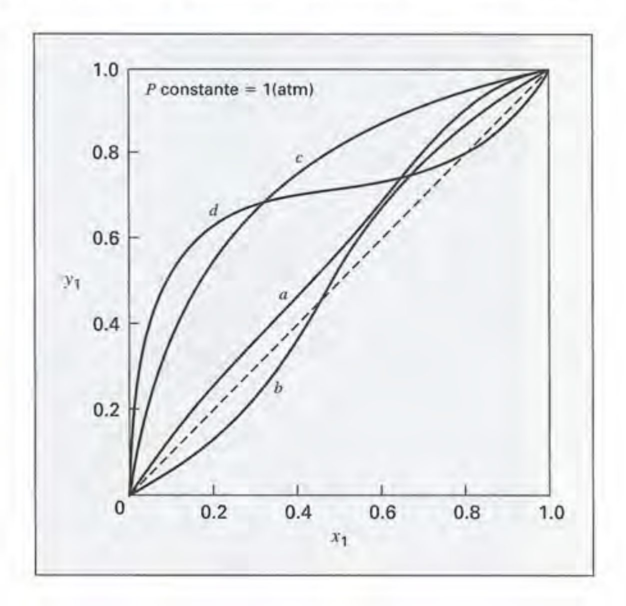


Figura 10.10: Diagrama y x a 1 (atm): *a*) Tetrahidrofurano(1)/tetracloruro de carbono(2); *b*) Cloroformo(1)/tetrahidrofurano(2); *c*) Furano(1)/tetracloruro de carbono(2); *d*) Etanol(1)/tolueno(2).

Ley de Raoult

Las dos principales suposiciones que se requieren para reducir los cálculos de EVL para la *ley de Raoult*[4] son:

- La fase vapor es un gas ideal.
- La fase líquida es una solución ideal (sección 11.8).

La primera suposición significa que la ley de Raoult se aplica sólo a presiones de bajas a moderadas. La segunda implica que se tiene validez aproximada siempre y cuando las especies que constituyen el sistema sean químicamente semejantes. Al igual que el gas ideal es útil como un modelo con el cual se puede comparar el comportamiento del gas real, la solución líquida ideal representa un modelo con el que es posible comparar el comportamiento de una solución real. Con frecuencia, el comportamiento de la solución ideal se aproxima por fases líquidas donde las especies moleculares no son muy distintas en tamaño, pero sí de la misma naturaleza química. De ese modo, una mezcla de isómeros, como *orto-*, *meta-* y *para*-xileno, se ajusta en gran medida con el comportamiento de la solución ideal. Lo mismo es cierto para mezclas hechas de componentes adyacentes de una serie homóloga, como por ejemplo, n-hexano/n-heptano, etanol/propanol y benceno/tolueno. Otros ejemplos son la acetona/acetonitrilo y acetonitrilo/nitrometano.

La expresión matemática que revela las dos conjeturas listadas y que, por lo tanto, proporciona una expresión cuantitativa de la ley de Raoult es:[5]

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{10.1}$$

donde x_i es una fracción mol de fase líquida, y_i es una fracción mol de la fase vapor, y P_i^{sat} es la presión de vapor de las especies puras i a la temperatura del sistema. El producto y_iP en el lado izquierdo de la ecuación (10.1) se conoce como la *presión parcial* de la especie i (sección 11.4).

[4] Francois Marie Raoult (1830-1901), químico francés.

[5] La ecuación rigurosa para el equilibrio vapor/líquido subcrítico, dado por la ecuación (14.1), se reduce a la ecuación (10.1) cuando se imponen las dos suposiciones mencionadas.

El modelo simple para el EVL, que se representa por la ecuación (10.1), proporciona una descripción realista del comportamiento efectivo para una clase relativamente pequeña de sistemas. No obstante, se considera útil para desplegar cálculos de EVL en su forma más simple, y también es adecuado como un modelo de comparación para sistemas más complejos. Una limitación de la ley de Raoult es que se aplica sólo a especies cuya presión de vapor se conoce, para ello se requiere que las especies sean "subcríticas", es decir, que la temperatura de aplicación sea menor que la temperatura crítica de las especies.

Una característica importante y útil de la ley de Raoult es que resulta válida para cualquier *especie* presente con una fracción mol que se aproxime a la unidad, siempre que la fase vapor sea un gas ideal. En este caso, la similitud química de las especies componentes no es un requerimiento.

Cálculos de los puntos de rocío y de burbuja con la ley de Raoult

Aun cuando son posibles los problemas de EVL con otras combinaciones de variables, los intereses de la ingeniería se centran en los cálculos de los puntos de rocío y de burbuja; hay cuatro clases:

BUBL P:	Calcula $\{y_i\}$ y P, conocidas $\{x_i\}$ y T
DEW P:	Calcula $\{x_i\}$ y P, conocidas $\{y_i\}$ y T
BUBL T:	Calcula $\{y_i\}$ y T, conocidas $\{x_i\}$ y P
DEW T:	Calcula $\{x_i\}$ y T, conocidas $\{y_i\}$ y P

En cada situación, el nombre sugiere las cantidades que serán calculadas: cualquiera de las composiciones de *BUBL* (vapor) o de *DEW* (líquida) *y*, ya sea P o T. De esa manera, se debe especificar la composición de la fase líquida o de la fase vapor *y*, ya sea T o P, en tal caso fijando $1 + (N - 1)$ o las N variables de la regla de la fase, exactamente el número de grados de libertad F requerido por la regla de la fase [ecuación (2.7)] para el equilibrio vapor/líquido. Las ecuaciones para respuestas rigurosas de problemas de EVL presentan una funcionalidad compleja y se usan para calcular puntos de burbuja y de rocío que requieren complicados cálculos iterativos (secciones 14.1 y 14.2). En los apartados siguientes, los cálculos se hacen en condiciones donde predominan las suposiciones simplificadas. Así, los procedimientos generales para la solución de problemas de EVL llegan a ser evidentes a través de cálculos de relativa simplicidad. En primer lugar nos concentraremos en la aplicación de la ley de Raoult.

Ya que $\Sigma_i\, y_i = 1$, la ecuación (10.1) se suma sobre todas las especies para obtener:

$$P = \sum_i x_i P_i^{\text{sat}} \tag{10.2}$$

Esta ecuación encuentra utilidad en los cálculos del punto de burbuja, donde se desconoce la composición de la fase vapor. Para un sistema binario con $x_2 = 1 - x_1$,

$$P = P_2^{\text{sat}} + (P_1^{\text{sat}} - P_2^{\text{sat}})x_1$$

y una gráfica de P en función de x_1 a temperatura constante es una línea recta que conecta P_2^{sat} a $x_1 = 0$ con P_1^{sat} a $x_1 = 1$. Los diagramas *P-x-y* de la figura 10.8 exhiben esta relación lineal.

La ecuación (10.1) también se resuelve para x_i y sumando todas las especies. Con $\Sigma_i\, x_i = 1$, se obtiene:

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / P_i^{\text{sat}}} \tag{10.3}$$

una ecuación aplicada en cálculos del punto de rocío, donde no se conocen las composiciones de la fase líquida.

Ejemplo 10.1

El sistema binario acetonitrilo(1)/nitrometano(2) se ajusta estrechamente con la ley de Raoult. Las presiones de vapor para las especies puras se conocen por las ecuaciones de Antoine siguientes:

$$\ln P_1^{sat}/\text{kPa} = 14.2724 - \frac{2\,945.47}{t/°\text{C} + 224.00}$$

$$\ln P_2^{sat}/\text{kPa} = 14.2043 - \frac{2\,972.64}{t/°\text{C} + 209.00}$$

a) Prepare una gráfica que presente a P en función de x_1, y a P en función de y_1 para una temperatura de 75 °C.

b) Prepare una gráfica para exhibir a t en función de x_1, y a t en función de y_1 para una presión de 70 kPa.

Solución 10.1

a) Se requieren cálculos de *BUBL P*. La base es la forma del sistema binario de la ecuación (10.2), repetido en este caso como:

$$P = P_2^{sat} + (P_1^{sat} - P_2^{sat})x_1 \tag{A}$$

A 75 °C, por las ecuaciones de Antoine,

$$P_1^{sat} = 83.21 \qquad \text{y} \qquad P_2^{sat} = 41.98 \text{ kPa}$$

Aquí los cálculos son muy simples, como se ilustran para $x_1 = 0.6$:

$$P = 41.98 + (83.21 - 41.98)(0.6) = 66.72 \text{ kPa}$$

Por lo tanto, el valor correspondiente de y_1 se encuentra mediante la ecuación (10.1):

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.6)(83.21)}{66.72} = 0.7483$$

Dichos resultados significan que a 75 °C una mezcla líquida de 60%mol de acetonitrilo y 40 %mol de nitrometano se halla en equilibrio con un vapor que contiene 74.83%mol de acetonitrilo a una presión de 66.72 kPa. Los resultados de los cálculos a 75 °C para un número de valores de x_1 se tabulan como sigue:

x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1	P/kPa
0.0	0.0000	41.98	0.6	0.7483	66.72
0.2	0.3313	50.23	0.8	0.8880	74.96
0.4	0.5692	58.47	1.0	1.0000	83.21

Estos mismos resultados se aprecian en el diagrama P-x_1-y_1 de la figura 10.11. Tal figura es un diagrama de fase sobre el que la línea recta marcada como P-x_1 representa estados de líquido saturado; la región de líquido subenfriado se ubica arriba de esta línea.

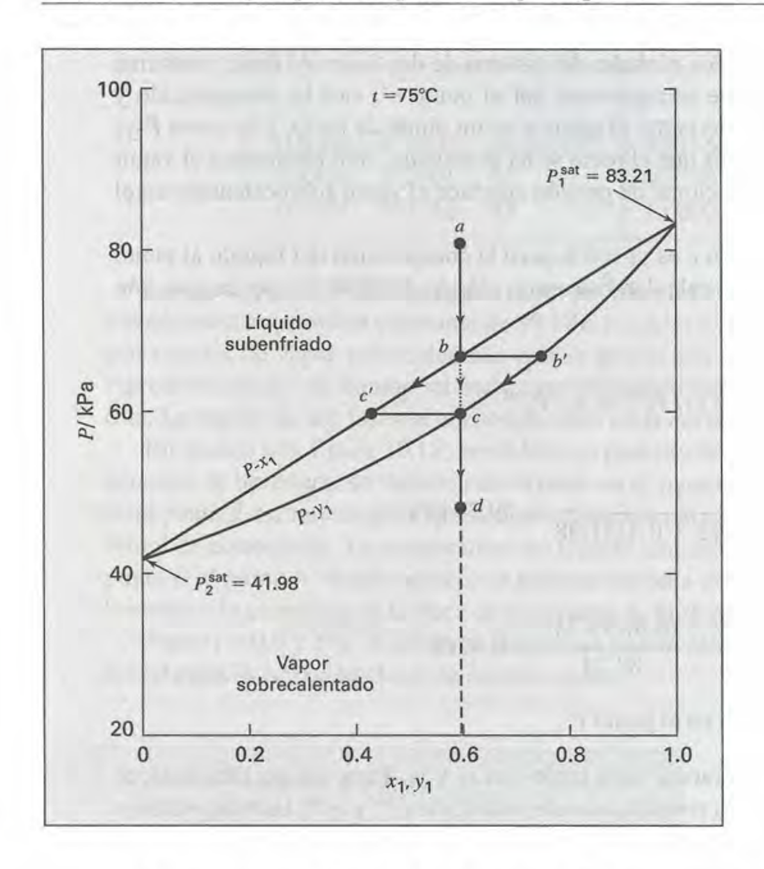


Figura 10.11: Diagrama $P\,xy$ para acetonitrilo(1)/ nitrometano(2) a 75 °C obtenido por la ley de Raoult.

La curva marcada con P-y_1 denota estados de vapor saturado, mientras que la región de vapor sobrecalentado se encuentra abajo de esta curva. Los puntos que se hallan entre las líneas de líquido saturado y de vapor saturado se sitúan en la región de dos fases, donde el líquido y el vapor saturados coexisten en equilibrio. Las líneas P-x_1 y P-y_1 coinciden en los bordes del diagrama, donde el líquido y el vapor saturados de las especies puras coexisten a las presiones de vapor de P_1^{sat} y P_2^{sat}.

Para ilustrar la naturaleza del comportamiento de la fase en este sistema binario se sigue el curso de un proceso a temperatura constante sobre el diagrama P-x_1-y_1. Suponga una mezcla de un líquido subenfriado de 60%mol de acetonitrilo y 40%mol de nitrometano, que existe dentro de un dispositivo pistón/cilindro a 75 °C. Su estado se representa por el punto a en la figura 10.11. Al retirar el pistón muy lentamente se reduce la presión, mientras que el sistema se mantiene en equilibrio a 75 °C. Ya que el sistema es cerrado, la composición global permanece constante durante el proceso, y los estados del sistema *como un todo* caen sobre la línea vertical que desciende desde el punto a. Cuando las presiones alcanzan el valor en el punto b, el sistema se convierte en líquido saturado a punto de vaporizar. Una disminución adicional minúscula en la presión produce una burbuja de vapor, que se representa por el punto b'. Los puntos b y b' ($x_1 = 0.6$, $P = 66.72$ kPa y $y_1 = 0.7483$) simbolizan el estado determinado por cálculos anteriores. El punto b es un punto de burbuja y la línea P-x_1 es la línea de los puntos de burbuja.

Como la presión se reduce más, la cantidad de vapor aumenta y la de líquido disminuye, con los estados de las dos fases siguiendo trayectorias $b'c$ y bc', respectivamente. La línea discontinua

desde el punto b al c representa los estados *globales* del sistema de dos fases. Al final, conforme el punto c se acerca, la fase líquida, que se representa por el punto c', casi ha desaparecido y únicamente quedan gotitas (rocío). Por lo tanto, el punto c es un punto de rocío, y la curva P-y_1 es la línea de los puntos de rocío. Una vez que el rocío se ha evaporado, sólo permanece el vapor saturado en el punto c y la reducción adicional de presión conduce al vapor sobrecalentado en el punto d.

La composición del vapor en el punto c es $y_1 = 0.6$, pero la composición del líquido al punto c' y la presión se debe leer de la gráfica o calcular. Éste es un cálculo de *DEW P*, y por la ecuación (10.3),

$$P = \frac{1}{y_1/P_1^{\text{sat}} + y_2/P_2^{\text{sat}}}$$

Para $y_1 = 0.6$ y $t = 75$ °C,

$$P = \frac{1}{0.6/83.21 + 0.4/41.98} = 59.74 \text{ kPa}$$

Por la ecuación (10.1),

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{\text{sat}}} = \frac{(0.6)(59.74)}{83.21} = 0.4308$$

Ésta es la composición de la fase líquida en el punto c'.

b) Cuando se fija la presión P, la temperatura varía junto con x_1 y y_1. Para una presión dada, el intervalo de temperatura se limita por las temperaturas de saturación t_1^{sat} y t_2^{sat}, las temperaturas en las cuales las especies puras ejercen presiones de vapor iguales a P. Para el actual sistema, dichas temperaturas se calculan a partir de las ecuaciones de Antoine:

$$t_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

Para $P = 70$ kPa, $t_1^{\text{sat}} = 69.84$ °C y $t_2^{\text{sat}} = 89.58$ °C. La manera más simple para preparar un diagrama t-x_1-y_1 es seleccionar valores de t entre las dos temperaturas, calcular P_1^{sat} y P_2^{sat} para estas temperaturas, y evaluar x_1 mediante la ecuación (A), escrita:

$$x_1 = \frac{P - P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} - P_2^{\text{sat}}}$$

Por ejemplo, a 78 °C, $P_1^{\text{sat}} = 91.76$ kPa, $P_2^{\text{sat}} = 46.84$ kPa, y

$$x_1 = \frac{70 - 46.84}{91.76 - 46.84} = 0.5156$$

Por la ecuación (10.1),

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.5156)(91.76)}{70} = 0.6759$$

Los resultados de éstos y de otros cálculos similares para $P = 70$ kPa son los siguientes:

x_1	y_1	$t/°C$	x_1	y_1	$t/°C$
0.0000	0.0000	89.58 (t_2^{sat})	0.5156	0.6759	78
0.1424	0.2401	86	0.7378	0.8484	74
0.3184	0.4742	82	1.0000	1.0000	69.84 (t_1^{sat})

La figura 10.12 es el diagrama t-x_1-y_1 que muestra estos resultados. En el diagrama de fase, trazado para una presión constante de 70 kPa, la curva t-y_1 representa estados de vapor saturado, con estados de vapor sobrecalentado que se ubican por encima de ésta. En tanto, la curva t-x_1 representa estados de líquido saturado, con estados de líquido subenfriado situados por debajo de ésta. La región de dos fases se encuentra entre estas curvas.

En cuanto a la figura 10.12, considere un proceso de calentamiento a presión constante que conduce de un estado de líquido subenfriado en el punto a a un estado de vapor sobrecalentado en el punto d. La trayectoria expuesta en la figura es para una composición global constante de 60 %mol de acetonitrilo. La temperatura del líquido aumenta como resultado del calentamiento del punto a al punto b, donde aparece la primera burbuja de vapor. Así, el punto b es un punto de burbuja, y la curva t-x_1 es la línea de los puntos de burbuja.

Para $x_1 = 0.6$ y $P = 70$ kPa, t se determina por un cálculo de *BUBL T* que requiere iteración. En tal caso, la ecuación (10.2) se escribe como:

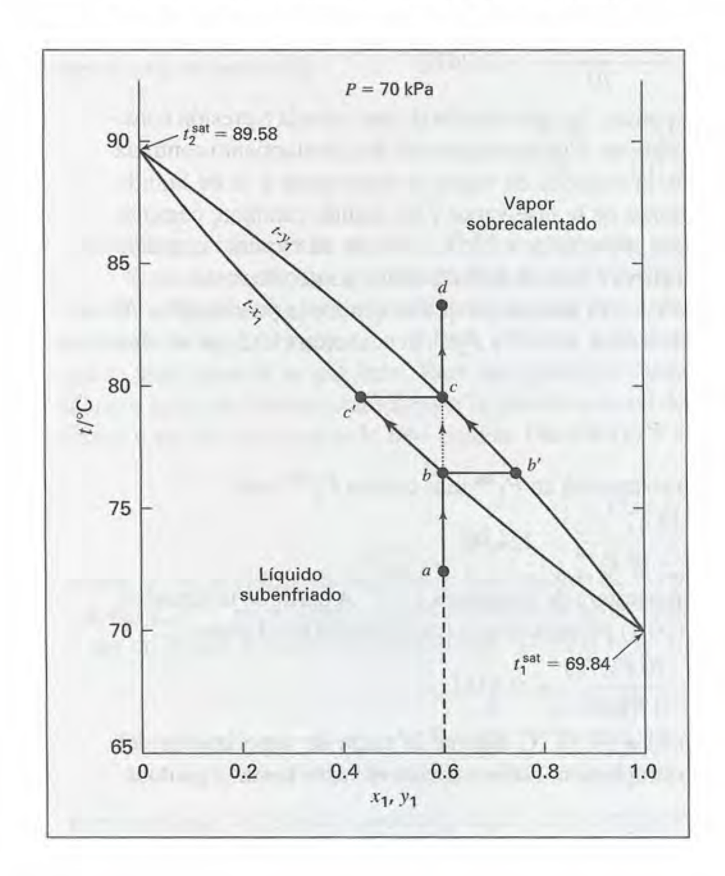


Figura 10.12: Diagrama t x y para acetonitrilo(1)/nitrometano(2) a 70 kPa obtenido por la ley de Raoult.

$$P_2^{\text{sat}} = \frac{P}{x_1\alpha + x_2} \qquad (B)$$

donde $\alpha \equiv P_1^{\text{sat}}/P_2^{\text{sat}}$. Al restar ln P_2^{sat} de ln P_1^{sat} conocidos por las ecuaciones de Antoine se obtiene:

$$\ln\alpha = 0.0681 - \frac{2\,945.47}{t + 224.00} + \frac{2\,972.64}{t + 209.00} \qquad (C)$$

La razón para introducir α es que como variable de control es mucho menos sensible a t que una presión de vapor individual. Se encontró un valor inicial α para una temperatura intermedia arbitraria. En tal caso, la iteración es como a continuación se indica:

- Con el valor actual de α, calcule P_2^{sat} mediante la ecuación (B).
- Calcule t de la ecuación de Antoine para la especie 2:

$$t = \frac{2\,972.64}{14.2043 - \ln P_2^{\text{sat}}} - 209.00$$

- Encuentre un valor nuevo de α a través de la ecuación (C).
- Regrese al paso inicial y repita hasta la convergencia a un valor final de t.

El resultado es t = 76.42 °C, la temperatura de los puntos b y b'. A partir de la ecuación de Antoine, P_1^{sat} = 87.17 kPa, y por la ecuación (10.1) la composición al punto b' es:

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.6)(87.17)}{70} = 0.7472$$

A diferencia de la vaporización de especies puras, la vaporización de una mezcla a presión constante por lo general no ocurre a temperatura constante. Cuando el proceso de calentamiento continúa más allá del punto b, la temperatura aumenta, la cantidad de vapor se incrementa y la de líquido disminuye. Durante el proceso, las composiciones de la fase vapor y de líquido cambian, como se indica por las trayectorias $b'c$ y bc', hasta que el punto de rocío se alcanza en el punto c, donde desaparecen las últimas gotitas de líquido. La curva t-y_1 es el la línea de los puntos de rocío.

La composición de vapor en el punto c es y = 0.6; además ya que se conoce la presión (P = 70 kPa), resulta posible hacer un cálculo *DEW T*. Con $\alpha \equiv P_1^{\text{sat}}$ y P_2^{sat}, la ecuación (10.3) se escribe como:

$$P_1^{\text{sat}} = P(y_1 + y_2\alpha)$$

Las etapas de iteración son como antes, pero se apoyan en P_1^{sat} más que en P_2^{sat}, con:

$$t = \frac{2\,945.47}{14.2724 - \ln P_1^{\text{sat}}} - 224.00$$

El resultado en este caso es t = 79.58 °C, la temperatura de los puntos c y c'. A partir de la ecuación de Antoine, P_1^{sat} = 96.53 kPa, y la ecuación (10.1) proporciona la composición en el punto c':

$$x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^{\text{sat}}} = \frac{(0.6)(70)}{96.53} = 0.4351$$

De ese modo, la temperatura aumenta de 76.42 a 79.58 °C durante la etapa de vaporización del punto b al punto c. El calentamiento continuo simplemente sobrecalienta el vapor hasta el punto d.

Tabla 10.1: Constantes de Henry para los gases disueltos en agua a 25 °C

Gas	$\mathcal{H}$/bar	Gas	$\mathcal{H}$/bar
Acetileno	1 350	Helio	126 600
Aire	72 950	Hidrógeno	71 600
Dióxido de carbono	1 670	Sulfuro de hidrógeno	550
Monóxido de carbono	54 600	Metano	41 850
Etano	30 600	Nitrógeno	87 650
Etileno	11 550	Oxígeno	44 380

Ley de Henry

La aplicación de la ley de Raoult para la especie i requiere de un valor para P_i^{sat} a la temperatura de aplicación, y por esto es inapropiada para una especie cuya temperatura crítica sea menor que la temperatura de aplicación. Si un sistema de aire en contacto con agua líquida se supone en equilibrio, en este caso el aire se satura con agua. La fracción mol del vapor de agua en el aire por lo general se encuentra a partir de la ley de Raoult, que se aplica al agua si se supone que nada del aire se disuelve en la fase líquida. En tal caso, el agua líquida se considera pura y la ley de Raoult para el agua (especie 2) será $y_2 P = P_2^{sat}$. A 25 °C y presión atmosférica, esta ecuación da:

$$y_2 = \frac{P_2^{sat}}{P} = \frac{3.166}{101.33} = 0.0312$$

donde las presiones están en kPa, y P_2^{sat} se obtiene de las tablas de vapor.

Si se desea calcular la fracción mol de aire disuelto en agua, en tal caso no es posible aplicar la ley de Raoult, porque la temperatura crítica del aire es muy inferior a 25 °C. Dicho problema es posible resolverlo mediante la ley de Henry, en este caso aplicada para presiones lo suficientemente bajas como para suponer que la fase vapor es un gas ideal. Para una especie presente como un soluto muy diluido en la fase líquida, en tal caso la ley de Henry establece que la presión parcial de la especie en la fase vapor es directamente proporcional a su fracción mol en la fase líquida. Por esto,

$$\boxed{y_i P = x_i \mathcal{H}_i} \tag{10.4}$$

donde $\mathcal{H}_i$ es la *constante de Henry*. Los valores de $\mathcal{H}_i$ proceden de experimentos, y la tabla 10.1 enumera valores a 25 °C para algunos gases disueltos en agua. Para el sistema aire/agua a 25 °C y presión atmosférica, la ley de Henry aplicada al aire (especie 1) con $y_1 = 1 - 0.0312 = 0.9688$ produce:

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\mathcal{H}_1} = \frac{(0.9688)(101.33)}{72\,950} = 1.35 \times 10^{-5}$$

Este resultado justifica la suposición hecha en la aplicación de la ley de Raoult para el agua.

Ejemplo 10.2

Si se supone que el agua carbonatada contiene sólo CO_2(1) y H_2O(2), determine las composiciones de las fases vapor y de líquido en una lata sellada de "agua mineral", así como la presión ejercida en la lata a 10 °C. La constante de Henry para CO_2 en agua a 10 ºC es aproximadamente de 990 bar.

Solución 10.2

Desde luego, siempre se debe tomar en cuenta si la regla de la fase puede proporcionar la solución de un problema de equilibrio. La aplicación de la regla de la fase a este sistema de dos fases y dos especies produce $F = 2$. Sin embargo, en el enunciado del problema sólo se da la temperatura, y para encontrar una solución se debe especificar otra variable intensiva. La fracción mol de la fase líquida de CO_2 es una variable adicional apropiada, y para un valor particular de x_1 el problema tiene una solución particular. Esto se demuestra con $x_1 = 0.01$.

La ley de Henry para la especie 1 y la ley de Raoult para la especie 2 se escriben como:

$$y_1 P = x_1 \mathcal{H}_1 \qquad\qquad y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}}$$

Al sumar estas ecuaciones se obtiene:

$$P = x_1 \mathcal{H}_1 + x_2 P_2^{\text{sat}}$$

Con $\mathcal{H}_1 = 990$ bar y $P_2^{\text{sat}} = 0.01227$ bar (de las tablas de vapor a 10 °C),

$$P = (0.01)(990) + (0.99)(0.01227) = 9.912 \text{ bar}$$

Po lo tanto, por la ley de Raoult, la ecuación (10.1) escrita para la especie 2, es

$$y_2 = \frac{x_2 P_2^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.99)(0.01227)}{9.912} = 0.0012$$

De donde, $y_1 = 1 - y_2 = 1 - 0.0012 = 0.9988$ y, como se supuso, la fase vapor es casi CO_2 puro.

10.5 EVL MEDIANTE LA LEY DE RAOULT MODIFICADA

Para presiones de bajas a moderadas, una ecuación mucho más efectiva para el EVL se obtiene cuando se abandona la segunda suposición de la ley de Raoult, y se toman en cuenta las desviaciones de la idealidad de las soluciones en la fase líquida. La ley de Raoult modificada se obtiene cuando γ_i, un *coeficiente de actividad*, se inserta en la ley de Raoult:

$$\boxed{y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{10.5}$$

Los cálculos de punto de burbuja y de punto de rocío hechos con esta ecuación son un poco más complejos que los mismos cálculos realizados con la ley de Raoult. Los coeficientes de actividad son funciones de la temperatura y de la composición de la fase líquida, y finalmente se apoyan en la experimentación (sección 12.1). Para los propósitos actuales, los valores necesarios se suponen conocidos.[6]

Ya que $\Sigma_i\, y_i = 1$, la ecuación (10.5) es la suma sobre todas las especies para obtener:

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \tag{10.6}$$

De manera alternativa, la ecuación (10.5) se resuelve para x_i; en ese caso, al sumar sobre todas las especies se obtiene:

$$P = \frac{1}{\sum_i y_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}} \tag{10.7}$$

Ejemplo 10.3

Para el sistema de metanol(1)/acetato de metilo(2), las siguientes ecuaciones dan una correlación razonable para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = A x_1^2 \qquad \text{donde} \qquad A = 2.771 - 0.00523\, T$$

Además, las ecuaciones de Antoine proporcionan las presiones de vapor siguientes:

$$\ln P_1^{\text{sat}} = 16.59158 - \frac{3\,643.31}{T - 33.424} \qquad \ln P_2^{\text{sat}} = 14.25326 - \frac{2\,665.54}{T - 53.424}$$

donde T es en kelvins y las presiones de vapor están en kPa. Suponiendo la validez de la ecuación (10.5), calcule:

a) P y $\{y_i\}$, para T = 318.15 K y x_1 = 0.25.

b) P y $\{x_i\}$, para T = 318.15 K y y_1 = 0.60.

c) T y $\{y_i\}$, para P = 101.33 kPa y x_1 = 0.85.

d) T y $\{x_i\}$, para P = 101.33 kPa y y_1 = 0.40.

e) La presión y la composición azeotrópicas para T = 318.15 K.

---

[6] En las secciones 12.1 y 12.2 se estudia la correlación de la información del coeficiente de actividad.

Solución 10.3

a) Un cálculo de *BUBL P*. Para $T = 318.15$ K, de las ecuaciones de Antoine se obtiene:

$$P_1^{\text{sat}} = 44.51 \qquad P_2^{\text{sat}} = 65.64 \text{ kPa}$$

Los coeficientes de actividad se calculan a partir de las ecuaciones de correlación:

$$A = 2.771 - (0.00523)(318.15) = 1.107$$

$$\gamma_1 = \exp(Ax_2^2) = \exp\left[(1.107)(0.75)^2\right] = 1.864$$

$$\gamma_2 = \exp(Ax_1^2) = \exp\left[(1.107)(0.25)^2\right] = 1.072$$

La presión se obtiene por la ecuación (10.6):

$$P = (0.25)(1.864)(44.51) + (0.75)(1.072)(65.64) = 73.50 \text{ kPa}$$

Mediante la ecuación (10.5), $y_i = X_i\, y_i\, P_i^{\text{sat}}/P$,

$$y_1 = 0.282 \qquad y_2 = 0.718$$

b) Un cálculo de *DEW P*. Con T sin cambiar del inciso *a*), los valores de P_1^{sat}, P_2^{sat} y A permanecen sin cambio. Aunque en este caso se desconoce la composición de la fase líquida, se necesita en el cálculo de los coeficientes de actividad. Lo indicado es un procedimiento iterativo, y los valores iniciales se obtienen por la ley de Raoult, para la cual $\gamma_1 = \gamma_2 = 1.0$. Las etapas necesarias, con los valores actuales de γ_1 y γ_2, son:

- Calcular P por la ecuación (10.7), escrita como:

$$P = \frac{1}{y_1/\gamma_1 P_1^{\text{sat}} + y_2/\gamma_2 P_2^{\text{sat}}}$$

- Calcular x_1 mediante la ecuación (10.5):

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}} \qquad \text{entonces} \qquad x_2 = 1 - x_1$$

- Evaluar los coeficientes de actividad; vaya a la primera etapa.

La iteración hasta la convergencia, en un valor para P conduce a los valores finales:

$$P = 62.89 \text{ kPa} \qquad x_1 = 0.8169 \qquad \gamma_1 = 1.0378 \qquad \gamma_2 = 2.0935$$

c) Un cálculo de *BUBL T*. Un valor inicial para la temperatura desconocida se encuentra a partir de las temperaturas de saturación de la especie pura a presión conocida. Al resolver las ecuaciones de Antoine, para T, se obtiene:

$$T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

Si se aplica esta ecuación para $P = 101.33$ kPa se obtiene:

$$T_1^{\text{sat}} = 337.71 \qquad\qquad T_2^{\text{sat}} = 330.08 \text{ K}$$

A continuación, un promedio ponderado con la fracción mol de dichos valores proporciona una T inicial:

$$T = (0.85)(337.71) + (0.15)(330.08) = 336.57 \text{ K}$$

Un procedimiento iterativo consta de las etapas:

- Para el valor actual de T calcule los valores para A, γ_1, γ_2 y $\alpha \equiv P_1^{\text{sat}}/P_2^{\text{sat}}$ a partir de las ecuaciones proporcionadas.
- Encuentre un valor nuevo para P_1^{sat} de la ecuación (10.6) rescrita:

$$P_1^{\text{sat}} = \frac{P}{x_1\gamma_1 + x_2\gamma_2/\alpha}$$

- Localice un valor nuevo para T de la ecuación de Antoine, escrita para la especie 1:

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{\text{sat}}} - C_1$$

- Regrese a la etapa inicial.

La iteración hasta la convergencia de un valor para T produce los valores finales:

$$T = 331.20 \text{ K} \qquad P_1^{\text{sat}} = 95.24 \text{ kPa} \qquad P_2^{\text{sat}} = 48.73 \text{ kPa}$$

$$A = 1.0388 \qquad \gamma_1 = 1.0236 \qquad \gamma_2 = 2.1182$$

Las fracciones mol de fase de vapor se dan por:

$$y_1 = \frac{x_1\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = 0.670 \qquad \text{y} \qquad y_2 = 1 - y_1 = 0.330$$

d) Un cálculo de *DEW T*. Ya que $P = 101.33$ kPa, las temperaturas de saturación son las mismas que las del inciso *c*), y el valor inicial para la temperatura desconocida se encuentra como un promedio ponderado con la fracción mol de estos valores:

$$T = (0.40)(337.71) + (0.60)(330.08) = 333.13 \text{ K}$$

Ya que no se conoce la composición de la fase líquida, los coeficientes de actividad se inicializan como $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$. Se indica un procedimiento iterativo como en el inciso *c*):

- Evalúe A, P_1^{sat}, P_2^{sat}, y $\alpha \equiv P_1^{\text{sat}}/P_2^{\text{sat}}$ al valor actual de T a partir de las ecuaciones de Antoine.
- Calcule x_1 a través de la ecuación (10.5):

$$x_1 = \frac{y_1 P}{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}} \qquad \text{entonces} \qquad x_2 = 1 - x_1$$

- Calcule los valores de γ_1 y γ_2 a partir de las ecuaciones de correlación.
- Encuentre un valor nuevo para P_1^{sat} de la ecuación (10.7) anterior:

$$P_1^{\text{sat}} = P\left(\frac{y_1}{\gamma_1} + \frac{y_2}{\gamma_2}\alpha\right)$$

- Encuentre un valor nuevo para T a partir de la ecuación de Antoine escrita para la especie 1:

$$T = \frac{B_1}{A_1 - \ln P_1^{\text{sat}}} - C_1$$

- Regrese a la etapa inicial y repita con los valores actuales de γ_1 y γ_2 hasta que el proceso converja a un valor final de T.

El proceso produce los valores finales:

$T = 326.70$ K $\quad P_1^{\text{sat}} = 64.63$ kPa $\quad P_2^{\text{sat}} = 90.89$ kPa

$A = 1.0624 \quad \gamma_1 = 1.3629 \quad \gamma_2 = 1.2523$

$x_1 = 0.4602 \quad x_2 = 0.5398$

e) Primero determine si existe un azeótropo a una temperatura determinada. La realización del cálculo se facilita por la definición de una cantidad llamada *volatilidad relativa*:

$$\boxed{\alpha_{12} \equiv \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2}} \tag{10.8}$$

En un azeótropo $y_1 = x_1$, $y_2 = x_2$ y $\alpha_{12} = 1$. En general, mediante la ecuación (10.5),

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P}$$

Por lo tanto,

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{\gamma_2 P_2^{\text{sat}}} \tag{10.9}$$

Las ecuaciones de correlación para los coeficientes de actividad indican que cuando $x_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$, y $\gamma_1 = \exp(A)$; cuando $x_1 = 1$, $\gamma_1 = 1$ y $\gamma_2 = \exp(A)$. Por lo tanto, en estos límites,

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{P_1^{\text{sat}}\exp(A)}{P_2^{\text{sat}}} \qquad \text{y} \qquad (\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_2^{\text{sat}}\exp(A)}$$

Los valores de P_1^{sat} y P_2^{sat} y A se dan en el inciso *a*) para la temperatura de interés. Por consiguiente, los valores límites de α_{12} son:

$$(\alpha_{12})_{x_1=0} = \frac{(44.51)\exp(1.107)}{65.64} = 2.052$$

$$(\alpha_{12})_{x_1=1} = \frac{44.51}{(65.64)\exp(1.107)} = 0.224$$

Ya que el valor en un límite es mayor que 1, mientras que el valor en el otro límite es menor que 1, existe un azeótropo porque α_{12} se considera una función continua de x_1 que debe pasar por el valor de 1.0 en alguna composición intermedia.

Para el azeótropo, $\alpha_{12} = 1$, y la ecuación (10.9) será:

$$\frac{\gamma_1^{\text{az}}}{\gamma_2^{\text{az}}} = \frac{P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}}} = \frac{65.64}{44.51} = 1.4747$$

La diferencia entre las ecuaciones de correlación para ln γ_1 y ln γ_2 proporciona la relación general:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = Ax_2^2 - Ax_1^2 = A(x_2 - x_1)(x_2 + x_1) = A(x_2 - x_1) = A(1 - 2x_1)$$

De este modo, la composición azeotrópica es el valor de x_1 para el cual dicha ecuación se satisface cuando la relación del coeficiente de actividad tiene su valor en el azeótropo de 1.4747; es decir, cuando:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln 1.4747 = 0.388$$

La solución es $x_1^{az} = 0.325$. Para este valor de x_1, $y_1^{az} = 1.657$. Con $x_1^{az} = y_1^{az}$, la ecuación (10.5) será:

$$P^{\text{az}} = \gamma_1^{\text{az}} P_1^{\text{sat}} = (1.657)(44.51)$$

Por eso, $P^{\text{az}} = 73.76 \text{ kPa} \qquad x_1^{\text{az}} = y_1^{\text{az}} = 0.325$

Los cálculos de los puntos de rocío y de burbuja se hacen fácilmente con paquetes de software tales como Mathcad® y Maple®, en los que la iteración es una parte integral en la rutina de solución de una ecuación. Los programas Mathcad para la solución del ejemplo 10.3, incisos *a*) al *d*), se dan en el apéndice D.2.

Los cálculos para los sistemas multicomponentes efectuados sin suposiciones de simplificación se ejecutan de manera similar por computadora. Los procedimientos se presentan en la sección 14.1.

10.6 EVL A PARTIR DE LAS CORRELACIONES DEL VALOR K

Una observación conveniente de la tendencia de una especie química conocida para repartirse de preferencia entre las fases vapor y líquido es la relación de equilibrio K_i, definida como:

$$\boxed{K_i \equiv \frac{y_i}{x_i}} \tag{10.10}$$

Tal cantidad simplemente se llama *valor K*. Aunque no agregue nada al conocimiento termodinámico del EVL, es útil como una medida de la "ligereza" de la especie componente, o sea, de su tendencia para favorecer la fase de vapor. Cuando K_i es mayor a la unidad, la especie *i* exhibe una mayor concentración en la fase vapor; pero cuando es menor, presenta una mayor concentración en la fase líquida, y se considera como un

componente "pesado". Además, los valores K se usan por conveniencia computacional, lo cual permite la eliminación de un conjunto de fracciones mol $\{y_i\}$ o $\{x_i\}$ en favor del otro.

Con respecto a la ecuación (10.1) se indica que el valor K para la ley de Raoult es:

$$K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \tag{10.11}$$

y con referencia a la ecuación (10.5) señala que la ley de Raoult modificada es:

$$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \tag{10.12}$$

Conforme la ecuación (10.10), $y_i = K_i x_i$. La suma con $\Sigma_i\, y_i = 1$, produce:

$$\sum_i K_i x_i = 1 \tag{10.13}$$

En estos términos, para los cálculos del punto de burbuja, donde se conoce la x_i, el problema es encontrar el conjunto de valores K que satisfacen la ecuación (10.13). De manera alternativa, la ecuación (10.10) se escribe, $x_i = y_i/K_i$. La suma con $\Sigma_i x_i = 1$, produce:

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \tag{10.14}$$

De esta manera, para los cálculos de punto de rocío, donde las y_i se conocen, el problema radica en encontrar el conjunto de valores K que satisfacen la ecuación (10.14).

Las ecuaciones (10.11) y (10.12) junto con la (10.10) representan formas alternativas de la ley de Raoult y de la ley de Raoult modificada. La mayor atracción de la ley de Raoult es que expresa valores K como funciones simplemente de T y P, independientes de las composiciones de las fases vapor y líquido. Cuando las suposiciones que sirven de fundamento a la ley de Raoult son apropiadas, esto permite que los valores K se calculen y correlacionen como funciones de T y P. Para mezclas de hidrocarburos ligeros y de otras moléculas simples, en las que los campos de fuerza moleculares no son complicados, las correlaciones de este clase tienen validez aproximada. Las figuras 10.13 y 10.14 muestran nomogramas para valores K de hidrocarburos ligeros como funciones de T y P que, preparados por DePriester,[7] permiten contar con un efecto *promedio* de la composición, pero la base esencial es la ley de Raoult.

Ejemplo 10.4

Para una mezcla de 10%mol de metano, 20%mol de etano y 70%mol de propano a 50(°F), determine:

a) La presión del punto de rocío.

b) La presión del punto de burbuja.

Los valores K se conocen en la figura 10.13.

---

[7] C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No.* 7, vol. 49, pp. 1-43, 1953. Éstos han sido publicados en una forma modificada para consignar el uso con las unidades SI (°C y kPa) por D. B. Dadyburjor, *Chem. Eng. Progr.* Vol. 74(4), pp. 85-86, abril de 1978.

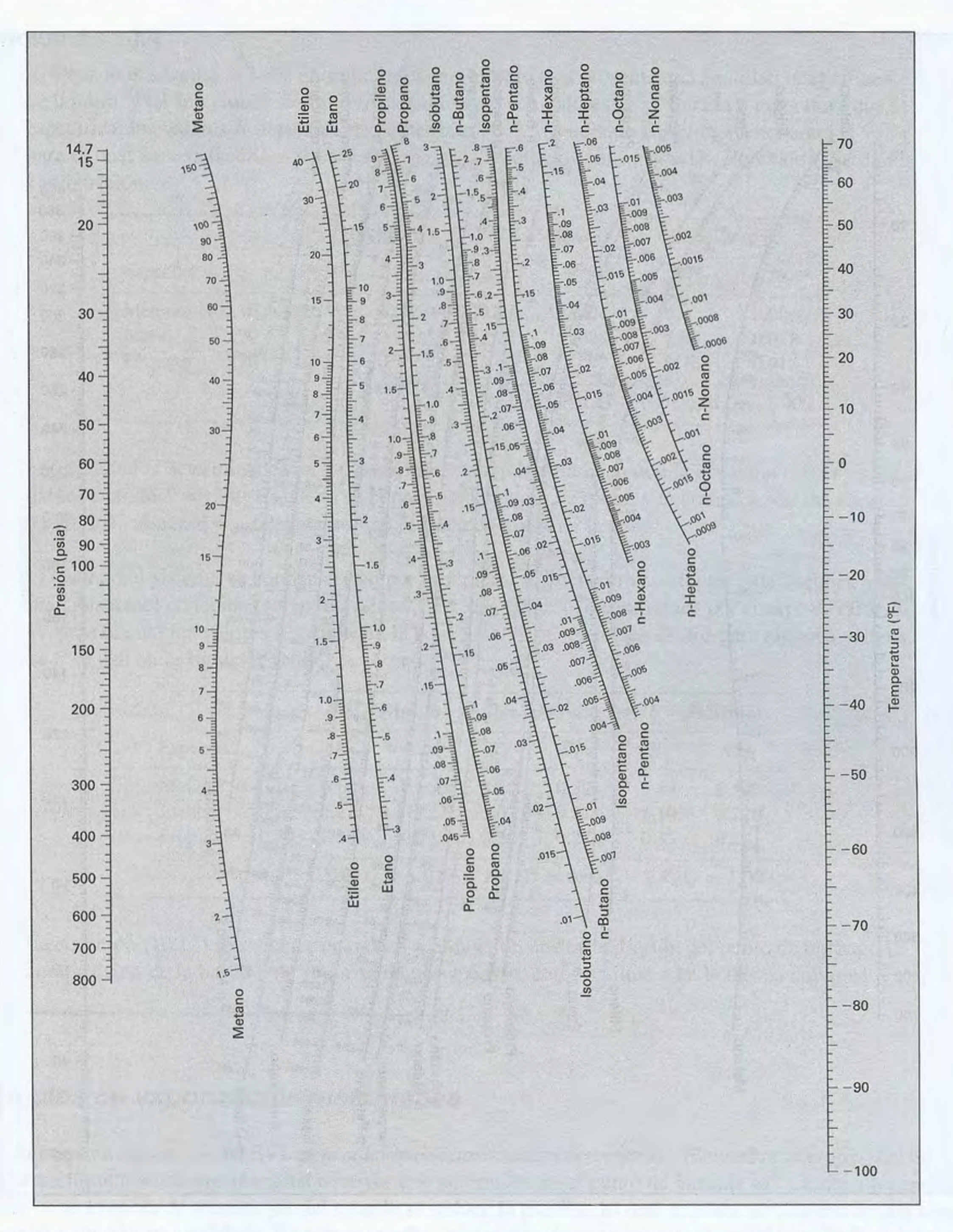


Figura 10.13: Valores *K* para los sistemas de hidrocarburos ligeros. Intervalo de temperatura baja. (Reproducido con autorización de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. núm.* 7, vol. 49, pp. 41, 1953.)

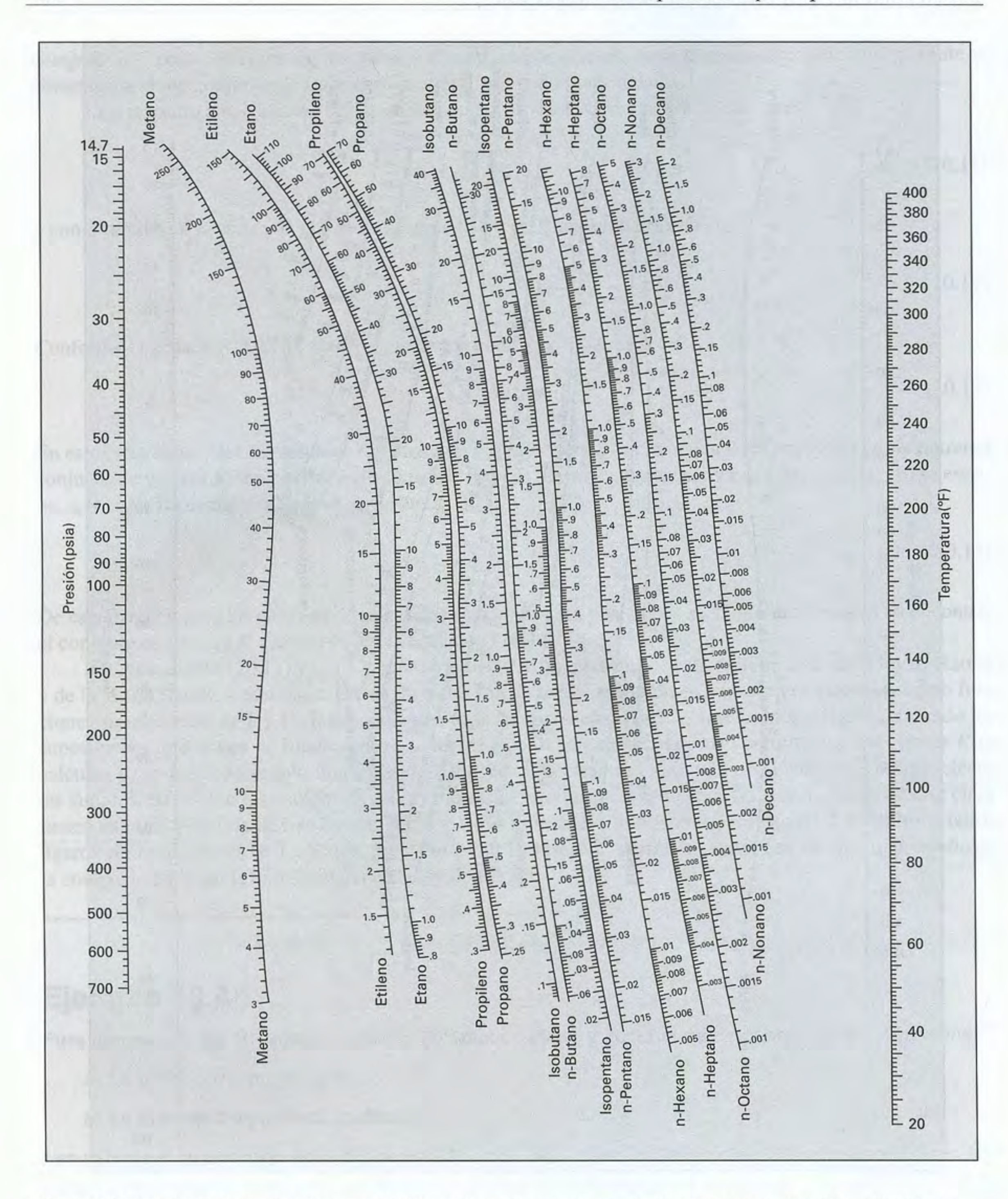


Figura 10.14: Valores *K* para los sistemas de hidrocarburos ligeros. Intervalo de temperatura alta. (Reproducido con autorización de C. L. DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. Núm.* 7, vol. 49, pp. 42, 1953.)

Solución 10.4

a) Cuando el sistema se halla en su punto de rocío, sólo está presente una cantidad insignificante de líquido, y las fracciones mol que se proporcionan son valores de y_i. Para la temperatura que se especifica, los valores K dependen de la elección de P, y mediante ensayos se encuentra el valor para el cual se satisface la ecuación (10.14). Los resultados para algunos valores de P se dan a continuación:

		$P = 100$(psia)		$P = 150$(psia)		$P = 126$(psia)	
Especies	y_i	K_i	y_i/K_i	K_i	y_i/K_i	K_i	y_i/K_i
Metano	0.10	20.0	0.005	13.2	0.008	16.0	0.006
Etano	0.20	3.25	0.062	2.25	0.089	2.65	0.075
Propano	0.70	0.92	0.761	0.65	1.077	0.762	0.919
		$\Sigma(y_i/K_i) = 0.828$		$\Sigma(y_i/K_i) = 1.174$		$\Sigma(y_i/K_i) = 1.000$	

Los resultados determinados en las dos últimas columnas indican que la ecuación (10.14) se satisface cuando $P = 126$(psia). Ésta es la presión del punto de rocío, y la composición del rocío se da por los valores $x_i = y_i/K_i$ listados en la última columna de la tabla.

b) Cuando el sistema se condensa casi por completo, se encuentra en su punto de burbuja, y las fracciones mol conocidas serán los valores de x_i. En tal caso, encontramos por ensayo el valor de P, para el cual los valores K satisfacen la ecuación (10.13). Los resultados para algunos valores de P se dan en la siguiente tabla:

		$P = 380$(psia)		$P = 400$(psia)		$P = 385$(psia)	
Especies	x_i	K_i	$K_i x_i$	K_i	$K_i x_i$	K_i	$K_i x_i$
Metano	0.10	5.60	0.560	5.25	0.525	5.49	0.549
Etano	0.20	1.11	0.222	1.07	0.214	1.10	0.220
Propano	0.70	0.335	0.235	0.32	0.224	0.33	0.231
		$\Sigma K_i x_i = 1.017$		$\Sigma K_i x_i = 0.963$		$\Sigma K_i x_i = 1.000$	

La ecuación (10.13) se satisface cuando $P = 385$(psia), que es la presión del punto de burbuja. La composición de la burbuja de vapor se da por $y_i = K_i x_i$, como se ilustra en la última columna.

Cálculos de vaporización instantánea

Una importante aplicación del EVL es el *cálculo de vaporización instantánea*. El nombre se originó del hecho de que un líquido a una presión igual o mayor que su presión en el punto de burbuja se "vaporiza repentinamente" o se evapora de manera parcial cuando se reduce la presión, lo cual produce un sistema de dos fases de vapor y líquido en equilibrio. En este caso sólo se considera la vaporización instantánea a P, T, que se refiere a cualquier cálculo de las cantidades y composiciones de las fases vapor y líquido que constituyen un

sistema de dos fases en equilibrio a T, P y la composición *global* establecidas. Esto plantea un problema que se define a partir del teorema de Duhem, ya que dos variables independientes (T y P) se especifican para un sistema de composición global fija, es decir, un sistema formado por las masas que se proporcionan de especies químicas no reactivas.

Considere un sistema que contiene un mol de especies químicas no reactivas con una composición *global* que se representa por el conjunto de las fracciones mol $\{z_i\}$. Sean $\mathcal{L}$ las moles de líquido, con las fracciones mol $\{x_i\}$, y sea $\mathcal{V}$ las moles de vapor, con las fracciones mol $\{y_i\}$. Las ecuaciones de balance de materia son:

$$\mathcal{L} + \mathcal{V} = 1$$

$$z_i = x_i \mathcal{L} + y_i \mathcal{V} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

Al combinar estas ecuaciones para eliminar $\mathcal{L}$ se obtiene:

$$z_i = x_i(1 - \mathcal{V}) + y_i \mathcal{V} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{10.15}$$

Al sustituir $x_i = y_i / K_i$ y resolver para y_i se obtiene:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{10.16}$$

Puesto que $\Sigma_i y_i = 1$, la ecuación (10.16) es la suma de todas las especies:

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} = 1 \tag{10.17}$$

La etapa inicial para resolver un problema de vaporización instantánea a P, T es encontrar el valor de $\mathcal{V}$ que satisface esta ecuación. Observe que $\mathcal{V} = 1$ siempre es una solución trivial.

Ejemplo 10.5

El sistema acetona(1)/acetonitrilo(2)/nitrometano(3) a 80 °C y 110 kPa tiene la composición global, $z_1 = 0.45$, $z_2 = 0.35$, $z_3 = 0.20$. Suponiendo que la ley de Raoult resulta apropiada para este sistema, determine $\mathcal{L}$ $\mathcal{V}$ $\{x_i\}$ y $\{y_i\}$. Las presiones de vapor de las especies puras a 80 °C son:

$$P_1^{sat} = 195.75 \qquad P_2^{sat} = 97.84 \qquad P_3^{sat} = 50.32 \text{ kPa}$$

Solución 10.5

Primero, se hacen los cálculos de *BUBL P* con $\{z_i\} = \{x_i\}$ para determinar P_{burbuja}. Mediante la ecuación (10.2),

$$\begin{aligned} P_{\text{burbuja}} &= x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat} + x_3 P_3^{sat} \\ &= (0.45)(195.75) + (0.35)(97.84) + (0.20)(50.32) = 132.40 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Segundo, se realiza un cálculo de *DEW P* con $\{z_i\} = \{y_i\}$ para encontrar $P_{\text{rocío}}$. A través de la ecuación (10.3),

$$P_{\text{dew}} = \frac{1}{y_1/P_1^{\text{sat}} + y_2/P_2^{\text{sat}} + y_3/P_3^{\text{sat}}} = 101.52 \text{ kPa}$$

ya que la presión conocida se ubica entre P_{burbuja} y $P_{\text{rocío}}$, el sistema se halla en la región de dos fases, y es posible hacer un cálculo de la vaporización instantánea.

Por medio de la ecuación (10.11), $K_i = P_i^{\text{sat}}/P$; de donde,

$$K_1 = 1.7795 \qquad K_2 = 0.8895 \qquad K_3 = 0.4575$$

Al sustituir los valores conocidos en la ecuación (10.17):

$$\frac{(0.45)(1.7795)}{1 + 0.7795\mathcal{V}} + \frac{(0.35)(0.8895)}{1 - 0.1105\mathcal{V}} + \frac{(0.20)(0.4575)}{1 - 0.5425\mathcal{V}} = 1 \qquad (A)$$

La solución para $\mathcal{V}$ por ensayo es:

$$\mathcal{V} = 0.7364 \text{ mol}$$

De donde,

$$\mathcal{L} = 1 - \mathcal{V} = 0.2636 \text{ mol}$$

La ecuación (10.16) expresa que cada término en el lado izquierdo de la ecuación (*A*) es una expresión para y_i. Al evaluar dichos términos se obtiene:

$$y_1 = 0.5087 \qquad y_2 = 0.3389 \qquad y_3 = 0.1524$$

Por lo tanto, por la ecuación (10.10), $x_i = y_i/K_i$; de donde,

$$x_1 = 0.2859 \qquad x_2 = 0.3810 \qquad x_3 = 0.3331$$

Es evidente que $\Sigma_i y_i = \Sigma_i x_i = 1$. El procedimiento de este ejemplo es válido sin importar el número de especies presentes.

Los cálculos de vaporización instantánea también se realizan para hidrocarburos ligeros con la información de las figuras 10.13 y 10.14. El procedimiento en este caso es igual al descrito en el ejemplo 10.5, donde se aplicó la ley de Raoult. Con T y P específicas se conocen los valores K para hidrocarburos ligeros, como los proporcionados en las figuras 10.13 y 10.14, y $\mathcal{V}$, la única incógnita en la ecuación (10.17), se encuentra por ensayo.

Ejemplo 10.6

Para el sistema descrito en el ejemplo 10.4, ¿qué fracción del sistema es vapor cuando la presión está a 200(psia), y cuáles son las composiciones de las fases vapor y líquido en equilibrio?

Solución 10.6

La presión conocida se encuentra entre las presiones de los puntos de rocío y de burbuja establecidas para este sistema en el ejemplo 10.4. Por lo tanto, el sistema consta de dos fases. Con los valores K de la figura 10.13, el procedimiento es encontrar, por medio de ensayos el valor de $\mathcal{V}$ para el cual se satisface la ecuación (10.17). El resultado de varios ensayos se aprecia en la tabla que acompaña este ejemplo. Las columnas encabezadas por y_i dan los valores de los términos en la suma de la ecuación (10.17), ya que cada término de hecho es un valor y_i.

Especies	z_i	K_i	y_i para $\mathcal{V} = 0.35$	y_i para $\mathcal{V} = 0.25$	y_i para $\mathcal{V} = 0.273$	$x_i = y_i/K_i$ para $\mathcal{V} = 0.273$
Metano	0.10	10.0	0.241	0.308	0.289	0.029
Etano	0.20	1.76	0.278	0.296	0.292	0.166
Propano	0.70	0.52	0.438	0.414	0.419	0.805
			$\Sigma y_i = 0.957$	$\Sigma y_i = 1.018$	$\Sigma y_i = 1.000$	$\Sigma x_i = 1.000$

De esta manera, la ecuación (10.17) se satisface cuando $\mathcal{V} = 0.273$. Las composiciones de la fase se dan en las dos últimas columnas de la tabla.

PROBLEMAS

Las soluciones a algunos de los problemas del presente capítulo requieren presiones de vapor como una función de la temperatura para las especies que constituyen los sistemas en el EVL. La tabla B.2 del apéndice B lista los valores de los parámetros para la ecuación de Antoine,

$$\ln P^{\text{sat}}/\text{kPa} = A - \frac{B}{t/°\text{C} + C}$$

10.1. Suponiendo que la ley de Raoult es válida realice los cálculos siguientes para el sistema benceno(1)/tolueno(2):

a) Se conoce $x_1 = 0.33$ y $T = 100°$C, encuentre y_1 y P.
b) Considere $y_1 = 0.33$ y $T = 100°$C, encuentre x_1 y P.
c) Considere $x_1 = 0.33$ y $P = 120$ kPa, encuentre y_1 y T.
d) Considere $y_1 = 0.33$ y $P = 120$ kPa, encuentre x_1 y T.
e) Considere $T = 105$ °C y $P = 120$ kPa, encuentre x_1 y y_1.
f) Para el inciso *e*), si la fracción mol *global* del benceno es $z_1 = 0.33$, ¿cuál es la fracción molar de vapor en el sistema de dos fases?
g) ¿Por qué es probable que la ley de Raoult sea un excelente modelo del EVL para este sistema, en las condiciones establecidas (o calculadas)?

10.2. Suponiendo que la ley de Raoult es válida prepare un diagrama *P-x-y* para una temperatura de 90 °C, y un diagrama de *t-x-y* para una presión de 90 kPa para uno de los sistemas siguientes:

a) Benceno(1)/etilbenceno(2); *b*) 1-clorobutano(1)/clorobenceno(2).

10.3. Suponiendo que la ley de Raoult se aplica al sistema *n*-pentano(1)/*n*-heptano(2),

a) ¿Cuáles son los valores de x_1 y y_1 a $t = 55$ °C y $P = \frac{1}{2}(P_1^{sat} + P_2^{sat})$? Para dichas condiciones grafique la fracción del sistema que es vapor $\mathcal{V}$ en función de la composición global z_1.
b) Para $t = 55$ °C y $z_1 = 0.5$, grafique P, x_1 y y_1 en función de $\mathcal{V}$.

10.4. Una vez más trabaje el problema 10.3 para uno de los siguientes:

a) $t = 65$ °C; *b*) $t = 75$ °C; *c*) $t = 85$ °C; *d*) $t = 95$ °C.

10.5. Demuestre que: un sistema en equilibrio líquido/vapor descrito por la ley de Raoult no exhibe un azeótropo.

10.6. De los sistemas binarios líquido/vapor siguientes, ¿cuáles se pueden representar de manera aproximada por la ley de Raoult? Para aquellos que no se pueden representar, ¿por qué? La tabla B.1 (apéndice B) puede ser útil.

a) Benceno/tolueno a 1(atm).
b) *n*-Hexano/*n*-heptano a 25 bar.
c) Hidrógeno/propano a 200 K.
d) Isooctano/*n*-octano a 100 °C.
e) Agua/*n*-decano a 1 bar.

10.7. Una sola etapa de separación líquido/vapor para el sistema de benceno(1)/etilbenceno(2) debe producir fases para las siguientes composiciones de equilibrio. Para uno de estos conjuntos determine la T y P en el separador. ¿Qué información adicional se necesita calcular para las cantidades relativas de líquido y vapor que salen del separador? Suponga que se aplica la ley de Raoult.

a) $x_1 = 0.35$, $y_1 = 0.70$.
b) $x_1 = 0.35$, $y_1 = 0.725$.
c) $x_1 = 0.35$, $y_1 = 0.75$.
d) $x_1 = 0.35$, $y_1 = 0.775$.

10.8. Resuelva los cuatro incisos del problema 10.7 y compare las respuestas. Las presiones y temperaturas requeridas varían de manera significativa. Analice las posibles implicaciones del proceso de los diferentes niveles de temperatura y presión.

10.9. Una mezcla con cantidades iguales de moles de benceno(1), tolueno(2) y etilbenceno(3) se vaporiza súbitamente en condiciones T y P. Para una de las condiciones siguientes determine la fracción mol de equilibrio $\{x_i\}$ y $\{y_i\}$ de las fases vapor y líquido que se forman, y la fracción mol $\mathcal{V}$ del vapor formado. Suponga que se aplica la ley de Raoult.

a) $T = 110$ °C, $P = 90$ kPa.
b) $T = 110$ °C, $P = 100$ kPa.
c) $T = 110$ °C, $P = 110$ kPa.
d) $T = 110$ °C, $P = 120$ kPa.

10.10. Realice los cuatro incisos del problema 10.9 y compare los resultados. Analice cualquier tendencia que aparezca.

10.11. Una mezcla binaria de fracción mol z_1 se vaporiza de manera instantánea en condiciones de T y P. Para uno de los siguientes casos establezca: las fracciones mol de equilibrio x_1 y y_1 de las fases vapor y líquido formadas, la fracción mol $\mathcal{V}$ del vapor que se forma, y la fracción recuperada $\mathcal{R}$ de la especie 1 en fase vapor (definida como la relación para la especie 1 de moles en el vapor a moles en la alimentación). Suponga que se aplica la ley de Raoult.

a) Acetona(1)/acetonitrilo(2), $z_1 = 0.75$, $T = 340$ K, $P = 115$ kPa.
b) Benceno(1)/etilbenceno(2), $z_1 = 0.50$, $T = 100$ °C , $P = 0.75$(atm).
c) Etanol(1)/1-propanol(2), $z_1 = 0.25$, $T = 360$ K, $P = 0.80$(atm).
d) 1-Clorobutano(1)/clorobenceno(2), $z_1 = 0.50$, $T = 125$ °C, $P = 1.75$ bar.

10.12. La humedad, relacionada con la cantidad de agua en forma de gotas finas en el aire atmosférico, se da con precisión por las ecuaciones que se deducen de las leyes del gas ideal y de la de Raoult para el H_2O.

a) La *humedad absoluta* h se define como la masa de vapor de agua en una masa unitaria de aire seco. Demuestre que ésta se da por:

$$h = \frac{\mathcal{M}_{H_2O}}{\mathcal{M}_{aire}} \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}}$$

donde $\mathcal{M}$ representa una masa molar y p_{H_2O} es la presión parcial del vapor de agua, es decir, $p_{H_2O} = y_{H_2O}P$.

b) La *humedad de saturación* h^{sat} se define como el valor de h cuando el aire se encuentra en equilibrio con una masa extensa de agua pura. Demuestre que se da por:

$$h^{sat} = \frac{\mathcal{M}_{H_2O}}{\mathcal{M}_{aire}} \frac{P^{sat}_{H_2O}}{P - P^{sat}_{H_2O}}$$

donde $P^{sat}_{H_2O}$ es la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente.

c) El *porcentaje de humedad* se determina como la relación de h a su valor de saturación, que se expresa como un porcentaje. Por otra parte, la *humedad relativa* se precisa como la relación de la presión parcial de vapor de agua en el aire a su presión de vapor, expresada como un porcentaje. ¿Cuál es la relación entre estas dos cantidades?

10.13. Una solución binaria concentrada en su mayor parte con la especie 2 (pero $x_2 \neq 1$) se halla en equilibrio con una fase vapor que contiene ambas especies 1 y 2. La presión de este sistema de dos fases es 1 bar; la temperatura es de 25 °C. De la siguiente información determine los cálculos aproximados de x_1 y y_1.

$$\mathcal{H}_1 = 200 \text{ bar} \qquad P_2^{sat} = 0.10 \text{ bar}$$

Establezca y justifique todas las suposiciones.

10.14. El aire, incluso más que el dióxido de carbono, resulta barato y no tóxico. ¿Por qué no es el gas preferido para elaborar agua mineral y champaña burbujeante (barata)? La tabla 10.1 proporciona información útil.

10.15. Los buzos usan los gases mezclados con helio como un medio de respiración para nadar en las profundidades del mar. ¿Por qué? La tabla 10.1 proporciona información útil.

10.16. Un sistema binario de especies 1 y 2 consta de fases vapor y líquida en equilibrio a una temperatura T. La fracción mol *global* de la especie 1 en el sistema es $z_1 = 0.65$. A la temperatura T,

- $\ln \gamma_1 = 0.67x_2^2$ $\qquad \ln \gamma_2 = 0.67x_1^2$.
- $P_1^{sat} = 32.27$ kPa $\qquad P_2^{sat} = 73.14$ kPa.

Suponiendo la validez de la ecuación (10.5),

a) ¿En qué intervalo de presiones es posible que exista este sistema como dos fases a T y z_1 determinadas?
b) Para una fracción mol de la fase líquida $x_1 = 0.75$, ¿cuál es la presión P y qué fracción molar $\mathcal{V}$ del sistema es vapor?
c) Muestre si el sistema exhibe o no un azeótropo.

10.17. Para el sistema etanoato de etilo(1)/*n*-heptano(2) a 343.15 K,

- $\ln \gamma_1 = 0.95x_2^2$ $\qquad \ln \gamma_2 = 0.95x_1^2$.
- $P_1^{sat} = 79.80$ kPa $\qquad P_2^{sat} = 40.50$ kPa.

Suponiendo la validez de la ecuación (10.5),

a) Realice un cálculo de BUBL P para $T = 343.15$ K, $x_1 = 0.05$.
b) Realice un cálculo de DEW P para $T = 343.15$ K, $y_1 = 0.05$.
c) ¿Cuáles son la presión y la composición del azeótropo a $T = 343.15$ K?

10.18. Una mezcla líquida de ciclohexano(1)/fenol(2), para la cual $x_1 = 0.6$ está en equilibrio con su vapor a 144 °C. Establezca la presión de equilibrio P y la composición de vapor y_1 de la siguiente información:

- $\ln y_1 = Ax^2{}_2$ $\qquad \ln y_2 = Ax^2{}_1$.
- A 144 °C, $P_1{}^{sat} = 75.20$ y $P_2{}^{sat} = 31.66$ kPa.
- El sistema forma un azeótropo a 144 °C para el cual $x^{az}{}_1 = y^{az}{}_1 = 0.294$.

10.19. Un sistema binario de especies 1 y 2 consta de las fases vapor y líquido en equilibrio a la temperatura T, para las que

- $\ln \gamma_1 = 1.8x_2^2$ $\qquad \ln \gamma_2 = 1.8x_1^2$.
- $P_1^{sat} = 1.24$ bar $\qquad P_2^{sat} = 0.89$ bar.

Al inferir la validez de la ecuación (10.5),

a) ¿Para qué intervalo de valores de la fracción mol *global* z_1 puede existir este sistema en dos fases con una fracción mol *líquido* de $x_1 = 0.65$?
b) ¿Cuál es la presión P y la fracción mol de vapor y_1 dentro de este intervalo?
c) ¿Cuáles son la presión y composición del azeótropo a la temperatura T?

10.20. Para el sistema acetona(1)/metanol(2) una mezcla de vapor en la cual $z_1 = 0.25$ y $z_2 = 0.75$ se enfría a la temperatura T en la región de dos fases y fluye a una cámara de separación a una presión de 1 bar. Si la composición del producto líquido es de $x_1 = 0.175$, ¿cuál es el valor requerido de T, y cuál es el valor de y_1? Para mezclas líquidas de este sistema una buena aproximación es:

$$\ln \gamma_1 = 0.64x_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = 0.64x_1^2$$

10.21. Una regla empírica: Para un sistema binario en EVL a presión baja, la fracción mol de equilibrio en la fase vapor y_1 que corresponde a una mezcla de igual número de moles líquida es aproximadamente:

$$y_1 = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}}$$

donde P_i^{sat} es una presión de vapor de la especie pura. Es evidente que esta ecuación se considera válida si se aplica la ley de Raoult. Demuestre que también resulta válida para el EVL descrito por la ecuación (10.5), con:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

10.22. Una corriente de un proceso contiene una especie ligera 1 y una especie pesada 2. Se desea una corriente de un líquido relativamente puro que contenga en su mayor parte la especie 2, obtenido en un separador líquido/vapor de una sola etapa. Las especificaciones en la composición de equilibrio son: $x_1 = 0.002$ y $y_1 = 0.950$. Utilice la información que se dan más adelante para determinar T(K) y P(bar) para el separador. Suponga que se aplica la ecuación (10.5); la presión P calculada valida esta suposición. Información:

Para la fase líquida, $\ln \gamma_1 = 0.93x_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = 0.93x_1^2$

$$\ln P_i^{\text{sat}}/\text{bar} = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K}}$$

$$A_1 = 10.08,\ B_1 = 2\,572.0,\ A_2 = 11.63,\ B_2 = 6\,254.0$$

10.23. Si un sistema exhibe EVL, al menos uno de los valores K debe ser mayor que 1.0, y por lo menos uno debe ser menor que 1.0. Proporcione una prueba de esta observación.

10.24. Los cálculos de vaporización instantánea son más simples para los sistemas binarios que para el caso general multicomponente, ya que las composiciones de equilibrio para un sistema binario son independientes de la composición global. Demuestre que, para un sistema binario en EVL,

$$x_1 = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} \qquad y_1 = \frac{K_1(1 - K_2)}{K_1 - K_2}$$

$$\mathcal{V} = \frac{z_1(K_1 - K_2) - (1 - K_2)}{(K_1 - 1)(1 - K_2)}$$

10.25. Suponiendo la validez de las gráficas de DePriester, realice los siguientes cálculos de EVL para el sistema metano(1)/etileno(2)/etano(3):

a) *BUBL P*, considere $x_1 = 0.10$, $x_2 = 0.50$, y $t = -60(°F)$.

b) *DEW P*, considere $y_1 = 0.50$, $y_2 = 0.25$, y $t = -60(°F)$.

c) *BUBL T*, considere $x_1 = 0.12$, $x_2 = 0.40$, y $P = 250$(psia).

d) *DEW T*, considere $y_1 = 0.43$, $y_2 = 0.36$, y $t = 250$(psia).

10.26. Al suponer la validez de las gráficas de DePriester, realice los siguientes cálculos de EVL para el sistema etano(1)/propano(2)/isobutano(3)/isopentano(4):

a) *BUBL P*, dados $x_1 = 0.10$, $x_2 = 0.20$, $x_3 = 0.30$, y $t = 60$ °C.

b) *DEW P*, dados $y_1 = 0.48$, $y_2 = 0.25$, $y_3 = 0.15$, y $t = 60$ °C.

c) *BUBL T*, dados $x_1 = 0.14$, $x_2 = 0.13$, $x_3 = 0.25$, y $P = 15$ bar.

d) *DEW T*, dados $y_1 = 0.42$, $y_2 = 0.30$, $y_3 = 0.15$, y $P = 15$ bar.

10.27. La corriente de un pozo de gas es una mezcla con 50%mol de metano, 10%mol de etano, 20%mol de propano y 20%mol de *n*-butano. Tal corriente se alimenta a un condensador parcial que se mantiene a una presión de 250(psia), donde su temperatura resulta de 80(°F). Determine la fracción mol del gas que se condensa y las composiciones de las fases vapor y líquido que dejan el condensador.

10.28. Una mezcla de igual número de moles de *n*-butano y *n*-hexano a la presión *P* se lleva a una temperatura de 95 °C, donde existe como una mezcla de vapor/líquido en equilibrio. Si la fracción mol de *n*-hexano en la fase líquida es 0.75, ¿cuál es la presión *P* (en bar), cuál es la fracción mol del sistema que es líquido, y cuál es la composición de la fase vapor?

10.29. Una mezcla de 25%mol de *n*-pentano, 45%mol de *n*-hexano y 30%mol de *n*-heptano se lleva a una condición de 200(°F) y 2(atm). ¿Qué fracción mol del sistema es líquida, y cuáles son las composiciones de las fases?

10.30. Una mezcla que contiene 15%mol de etano, 35%mol de propano y 50%mol de *n*-butano se lleva a una condición de 40 °C a la presión *P*. Si la fracción molar del líquido en el sistema es 0.40, ¿cuál es la presión *P* (en bar) y cuáles son las composiciones de las fases líquida y de vapor?

10.31. Una mezcla que consiste de 1%mol de etano, 5%mol de propano, 44%mol de *n*-butano y 50%mol de isobutano se lleva a una condición de 70(°F) a la presión *P*. Si la fracción mol del sistema que es vapor es 0.2, ¿cuál es la presión *P*, y cuáles son las composiciones de las fases líquida y de vapor?

10.32. Una mezcla compuesta de 30%mol de metano, 10%mol de etano, 30%mol de propano y 30%mol de *n*-butano se lleva a una condición de –15 °C a la presión *P*, donde existe como una mezcla de vapor/líquido en equilibrio. Si la fracción mol del metano en la fase vapor es 0.80, ¿cuál es la presión *P* (en bar)?

10.33. El plato superior de una columna de destilación y el condensador se encuentran a una presión de 20(psia). El líquido sobre el plato superior es una mezcla equimolar de *n*-butano y *n*-pentano. Se supone que el vapor desde el plato superior se halla en equilibrio con el líquido, y va al condensador donde se condensa 50%mol del vapor. ¿Cuál es la temperatura en el plato superior? ¿Cuáles son la temperatura y la composición del vapor que sale del condensador?

10.34. Se separa *n*-butano de una mezcla de gas de igual número de moles de metano/*n*-butano por la compresión del gas a la presión *P* a 40 °C. Si 40% de la alimentación en base molar se condensa, ¿cuál es la presión *P* (en bar) y cuáles son las composiciones resultantes de las fases líquida y de vapor?

10.35. El NIST Chemistry WebBook informa de constantes de Henry que, desde un punto de vista crítico, son evaluadas para químicos seleccionados en agua a 25 °C. Las constantes de Henry de esta fuente, denotadas como k_i, aparecen en la ecuación EVL escrita para el soluto en la forma:

$$k_i y_i P = \mathcal{M}_i$$

donde $\mathcal{M}_i$ es la molalidad de fase líquida de la especie de soluto *i*, expresada como mol *i*/kg solvente.

a) Determine una relación algebraica que relacione k_i con $\mathcal{H}_i$, la constante de Henry en la ecuación (10.4). Suponga que x_i es "pequeña".

b) El NIST Chemistry WebBook proporciona un valor de 0.034 mol kg^{-1} bar^{-1} para k_i de CO_2 en H_2O a 25°C. ¿Cuál es el supuesto valor de $\mathcal{H}_i$ en bar? Compare este resultado con el valor dado en la tabla 10.1, que proviene de una fuente diferente.

10.36. *a*) Un alimento que contiene cantidades equimolares de acetona(1) y acetonitrilo(2) se regula a presión *P* y temperatura *T*. ¿A qué intervalo de presión (atm) se formarán dos fases (líquido y vapor) para $T = 50°$ C? Suponga que se aplica la ley de Raoult.

b) Un alimento que contiene cantidades equimolares de acetona(1) y acetonitrilo(2) se regula a presión *P* y temperatura *T*. ¿A qué intervalo de temperatura (°C) se formarán dos fases (líquido y vapor) para $P = 0.5$(atm)? Suponga que se aplica la ley de Raoult.

10.37. Una mezcla binaria de benceno(1) y tolueno(2) se enciende a 75 kPa y 90 °C. El análisis del vapor y el líquido residual que manan del separador da como resultado: $x_1 = 0.1604$ y $y_1 = 0.2919$.

Suponga que un operador advierte que los residuales del producto están "fuera de las especificaciones", y le consulta a usted para descubrir el problema.

a) Verifique que los residuales que salen no se encuentran en equilibrio binario.

b) Verifique que una fuga de aire en el separador podría ser la causa.

10.38. Diez (10) kmol hr^{-1} de gas de conducto frío a 100 °C se enfrían adicionalmente a 25 °C. La presión es constante a 1 (atm). ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor para el proceso? La composición inicial del gas: $y_{O_2} = 0.0387$, $y_{N_2} = 0.7288$, $y_{CO_2} = 0.0775$, $y_{H_2O} = 0.1550$.

10.39. Una mezcla ligera de hidrocarburos que contiene 5 mol-% de propano, 85 mol-% de *n*-butano y 10 mol-% de *n*-pentano, se almacena como un líquido bajo su presión de vapor en un tanque refrigerado. La refrigeración disponible mantiene el contenido del tanque a 40(°F). Aunque el tanque contiene bastante espacio de vapor, en esencia está lleno de líquido de modo *molar*. ¿Cuál es la presión de almacenamiento?

10.40. Diez (10) kmol hr^{-1} de sulfuro de hidrógeno gaseoso se queman con una cantidad estequiométrica de oxígeno puro en una unidad especial. Los reactantes entran como gases a 25 °C y 1 (atm). Los productos salen como dos corrientes en equilibrio a 70 °C y 1 (atm): una fase del agua líquida pura, y una corriente saturada de vapor que contiene H_2O y SO_2.

a) ¿Cuál es la composición (fracción molar) de la corriente de vapor del producto?
b) ¿Cuáles son las velocidades (kmol hr^{-1}) de las dos corrientes del producto?

10.41. Estudios psicológicos muestran que el nivel de comodidad neutral (NCN) del aire húmedo corresponde a una humedad absoluta de aproximadamente 0.01 kg H_2O por kg de aire seco.

a) ¿Cuál es la fracción molar de la fase de vapor del H_2O para el NCN?
b) ¿Cuál es la presión parcial del H_2O para el NCN? Aquí y en el inciso *c*), tome $P = 1.01325$ bar.
c) ¿Cuál es la temperatura del punto de rocío (°F) para el NCN?

10.42. Un deshumidificador industrial acepta 50 kmol hr^{-1} de aire húmedo con un punto de rocío de 20 °C. El aire acondicionado que sale del deshumidificador tiene una temperatura del punto de rocío de 10 °C. ¿A qué velocidad (kg hr^{-1}) se elimina el agua líquida en este proceso de flujo constante? Suponga que P es constante a 1 (atm).

10.43. La azeotropía de equilibrio vapor/líquido es imposible para sistemas binarios rigurosamente descritos por medio de la ley de Raoult (problema 10.5). Para sistemas *reales* (aquéllos con $\gamma_i \neq 1$), la azeotropía es inevitable a temperaturas donde las P_i^{sat} son iguales. Una temperatura de esta naturaleza se conoce como un *punto de Bancroft.* Sin embargo, no todos los sistemas binarios exhiben un punto de esta clase. Con la tabla B.2 del Apéndice B como fuente, identifique tres sistemas binarios con puntos de Bancroft, y determine las coordenadas T y P.

Regla fundamental: un punto de Bancroft debe encontrarse en los intervalos de temperatura de validez para las ecuaciones de Antoine.

Capítulo 11

Termodinámica de soluciones: Teoría

El objetivo de este capítulo es presentar los fundamentos teóricos para las aplicaciones de la termodinámica a mezclas de gases y soluciones líquidas. En algunas industrias como la química, la petrolera y la farmacéutica, los líquidos y gases formados por varios componentes usualmente se someten a cambios en la composición, los cuales se deben a procesos de mezclado y de separación, a transferencia de especies de una fase a otra, y a reacciones químicas. De esta manera, las composiciones son variables esenciales, junto con la temperatura y la presión. Estas últimas se estudian de manera detallada en el capítulo 6.

En primer lugar se desarrolla la *relación de una propiedad fundamental* con un alcance más amplio que la proporcionada en la ecuación (6.10), en el que su campo de acción se extiende a fases abiertas de composición variable. En este caso, por conveniencia, se sugiere la definición de una propiedad fundamental nueva, el *potencial químico*, que facilita el tratamiento del equilibrio de fase y de reacción química. Esto sugiere la introducción de una clase completa de propiedades termodinámicas conocidas como *propiedades parciales*, definidas matemáticamente de manera que puedan interpretarse como propiedades individuales de las especies existentes en solución. Dichas propiedades dependen de la composición y son diferentes de las propiedades molares de las especies puras.

Las relaciones de una propiedad para mezclas de gases ideal proporcionan la base para el estudio de las mezclas de gases real. En este punto es importante la definición de otra propiedad útil, la *fugacidad*, la cual se relaciona con el potencial químico la que conduce a la formulación matemática de los problemas del equilibrio de fase y de reacción química.

Se introduce otra clase útil de propiedades de solución, conocidas como *propiedades de exceso*, junto con la idealización del comportamiento de la solución denominada *solución ideal*. Su desempeño es parecido al del gas ideal, que sirve como una referencia, en este caso para el comportamiento de la solución real. De especial atención es la energía de Gibbs de exceso, una propiedad que es la base del coeficiente de actividad, que se prerrentó desde una perspectiva práctica en el capítulo anterior.

11.1 RELACIÓN DE UNA PROPIEDAD FUNDAMENTAL

La ecuación (6.6) relaciona la energía de Gibbs total de cualquier sistema cerrado a sus variables canónicas, la temperatura y la presión:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \tag{6.6}$$

donde n es el número total de moles del sistema. Una aplicación adecuada es a una fase fluida simple en un sistema cerrado donde no suceden reacciones químicas. Para un sistema de este tipo, la composición es necesariamente constante y, por lo tanto:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} = nV \qquad \text{y} \qquad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} = -nS$$

El subíndice n señala que el número de moles de *todas* las especies químicas se mantiene constante.

Para el caso más general de un sistema *abierto,* de fase única, el material puede moverse hacia dentro o hacia fuera del sistema, y nG se convierte en una función de los números de moles de las especies químicas presentes. Es probable que sea incluso una función de T y P, y se busque explicación en la relación funcional:

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i. La derivada total de nG es, en este caso:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

La suma se efectúa sobre todas las especies presentes, y el subíndice n_j indica que todos los números de mol, excepto el i-ésimo, se mantienen constantes. A la derivada en el último término se le asigna su propio símbolo y nombre. Así, el *potencial químico* de la especie i en la mezcla se **define** como:

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{11.1}$$

Con esta definición, y sustituyendo las dos derivadas parciales por (nV) y –(nS), la ecuación anterior queda como sigue:

$$\boxed{d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i \, dn_i} \tag{11.2}$$

La ecuación (11.2) es la relación de una propiedad fundamental válida para sistemas fluidos de fase única con masa y composición variables, y es el fundamento a partir del que se construye la estructura de la termodinámica de soluciones. Para el caso particular de un mol de solución, $n = 1$ y $n_i = x_i$:

$$dG = V\,dP - S\,dT + \sum_i \mu_i \, dx_i \tag{11.3}$$

En esta ecuación se encuentra implícita la relación funcional de la energía de Gibbs molar con sus variables *canónicas*, T, P y $\{x_i\}$:

$$G = G(T, P, x_1, x_2, \ldots, x_i, \ldots)$$

La ecuación (6.10) es un caso particular de la ecuación (11.3) para una solución de composición constante. A pesar de que los números de mol n_i de la ecuación (11.2) son variables independientes, las fracciones molares x_i en la ecuación (11.3) no lo son, ya que $\sum_i x_i = 1$. Esto impide ciertas operaciones matemáticas que dependen de la independencia de las variables. Sin embargo, de la ecuación (11.3) se tiene que:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x} \tag{11.4}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x} \tag{11.5}$$

Otras propiedades de las soluciones se pueden obtener a partir de las definiciones como, por ejemplo, la entalpía; $H = G + TS$. Así, de la ecuación (11.5),

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,x}$$

Cuando la energía de Gibbs se expresa en función de sus variables canónicas, desempeña el papel de una *función generadora*, que proporciona los medios para calcular las demás propiedades termodinámicas mediante operaciones matemáticas simples (realizar derivadas y álgebra elemental), y de manera implícita representa la información *íntegra* de la propiedad.

11.2 POTENCIAL QUÍMICO Y EQUILIBRIO DE FASE

Para un sistema *cerrado* que consta de dos fases en equilibrio, cada fase individual es un sistema *abierto* con respecto a la otra, y es posible producir transferencia de masa entre las mismas. Para cada fase es posible escribir la ecuación (11.2):

$$d(nG)^\alpha = (nV)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha$$

$$d(nG)^\beta = (nV)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum_i \mu_i^\beta \, dn_i^\beta$$

donde los superíndices α y β identifican las fases. En este caso la suposición es que el *equilibrio* implica uniformidad en T y P en todas las partes del sistema.

El cambio en la energía de Gibbs total para el sistema de dos fases es la suma de dichas ecuaciones. Cuando cada propiedad del sistema total se expresa por una ecuación de la forma,

$$nM = (nM)^\alpha + (nM)^\beta$$

la suma es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta \, dn_i^\beta$$

ya que el sistema de dos fases es cerrado, también la ecuación (6.6) resulta válida. La comparación de las dos ecuaciones muestra que, en equilibrio:

$$\sum_i \mu_i^\alpha \, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta \, dn_i^\beta = 0$$

Los cambios dn_i^α y dn_i^β resultan de la transferencia de masa entre las fases; por lo tanto, la conservación de masa requiere que:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta \qquad \text{y} \qquad \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

Las cantidades dn_i^α son independientes y arbitrarias, debido a lo cual la única manera en que el lado izquierdo de la segunda ecuación pueda ser cero es que cada término entre paréntesis sea cero. Por lo tanto,

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

donde N es el número de especies presentes en el sistema. La aplicación sucesiva de este resultado a pares de fases permite su generalización a fases múltiples; para fases:

$$\boxed{\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\pi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{11.6}$$

Una deducción similar pero más amplia mostraría (tal y como se supuso) que, para que exista equilibrio, T y P deben ser las mismas en todas las fases.

En estos términos, fases múltiples con valores iguales de T y P se hallan en equilibrio cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases.

La aplicación de la ecuación (11.6) en problemas específicos de equilibrio de fase en los últimos capítulos, requiere del uso de *modelos* del comportamiento de soluciones, que proporcionen expresiones para G y μ_i como funciones de la temperatura, presión y composición. Los más simples son la mezcla de gases ideales y la solución ideal, que se estudian en las secciones 11.4 y 11.8.

11.3 PROPIEDADES PARCIALES

La definición del potencial químico en la ecuación (11.1) como la derivada de nG con respecto al número de mol, propone que otras derivadas de esta clase resultan de utilidad en la termodinámica de soluciones. Así, la propiedad molar parcial $\bar{M}_i$, correspondiente a la especie i de la solución se **define** como:

$$\boxed{\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}} \tag{11.7}$$

Ésta es una *función de respuesta*, es decir, es una *medida* de la respuesta de la propiedad total nM ante la adición, bajo T y P constantes, de una cantidad diferencial de la especie i a una cantidad finita de solución.

Los símbolos genéricos M y $\bar{M}_i$ pueden expresar propiedades de la solución por unidad de masa así como por unidad de mol. La ecuación (11.7) conserva la misma forma, sustituyendo el número de moles n por m, que representa a la masa, y obteniendo así propiedades *específicas* parciales en vez de *molares*. Para referirse a cualquier caso, simplemente puede hablarse de propiedades parciales.

En este caso la participación se centra en las soluciones; sus propiedades molares (o unidad de masa) se representan con el símbolo M. Las propiedades parciales se indican con una barra superior y un subíndice para identificar la especie, por lo que el símbolo utilizado es $\bar{M}_i$. De manera adicional, las propiedades de las especies individuales como existen en el *estado puro a la T y P de la solución*, se identifican únicamente por un subíndice, y el símbolo es M_i. En resumen, las tres clases de propiedades utilizadas en la termodinámica de soluciones son representados por el simbolismo siguiente:

Propiedades de la solución	M,	por ejemplo: V, U, H, S, G
Propiedades parciales	$\bar{M}_i$,	por ejemplo: $\bar{V}_i, \bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{G}_i$
Propiedades de la especie pura	M_i,	por ejemplo: V_i, U_i, H_i, S_i, G_i

La comparación entre las ecuaciones (11.1) y (11.7) escrita para la energía de Gibbs, muestra que el potencial químico es idéntico a la energía de Gibbs molar parcial; es decir,

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \tag{11.8}$$

Ejemplo 11.1

El volumen molar parcial se define como:

$$\bar{V}_i \equiv \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{A}$$

¿Qué interpretación física se le puede dar a dicha ecuación?

Solución 11.1

Considere un vaso de precipitados abierto que contiene una mezcla equimolar de alcohol y agua. La mezcla ocupa un volumen total nV a la temperatura ambiente T y presión atmosférica P. A continuación, se agrega a dicha solución una gota de agua pura, también a T y P, que contiene Δn_w moles, se mezcla por completo en la solución y se da el tiempo suficiente para el intercambio de calor, de modo que el contenido del vaso regrese a su temperatura ambiente inicial. Se podría suponer que el volumen de la solución aumenta en una cantidad igual al volumen de agua agregada, es decir, en $V_w \, \Delta n_w$, donde V_w es el volumen molar del agua pura a T y P. Si lo anterior fuera cierto, el cambio en el volumen total sería de:

$$\Delta(nV) = V_w \, \Delta n_w$$

Sin embargo, el experimento muestra que el cambio de volumen real en cierto modo es menor. Evidentemente, el volumen molar *efectivo* del agua en la solución resultante es menor que el volumen molar del agua pura a las mismas T y P. Por lo tanto es posible escribir:

$$\Delta(nV) = \widetilde{V}_w \, \Delta n_w \tag{B}$$

donde $\widetilde{V}_w$ representa el volumen molar efectivo de agua en la solución resultante, y debido a esto su valor experimental se conoce por:

$$\widetilde{V}_w = \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} \tag{C}$$

En el proceso descrito, una gota de agua se mezcla con una cantidad sustancial de solución, lo que resulta en un cambio pequeño, pero observable, de la composición de la solución. Para que el volumen molar efectivo del agua se considere como una propiedad de la solución equimolar original, el proceso debe considerarse al límite de una gota infinitesimal. De donde, $\Delta n_w \to 0$, y la ecuación (C) queda:

$$\widetilde{V}_w = \lim_{\Delta n_w \to 0} \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} = \frac{d(nV)}{dn_w}$$

Ya que T, P y n_a (número de moles de alcohol) son constantes, tal ecuación se escribe de manera más adecuada como:

$$\widetilde{V}_w = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_w}\right]_{P,T,n_a}$$

Al comparar con la ecuación (A) se observa que, en este límite $\widetilde{V}_w$ es el volumen molar parcial $\bar{V}_w$ del agua en la solución equimolar, es decir, la relación de cambio del volumen total de la

solución con n_w a T, P y n_a constantes, para una composición especifica. En tal caso la ecuación (B), escrita para la adición de dn_w moles de agua a la solución, será:

$$d(nV) = \bar{V}_w \, dn_w \tag{D}$$

Cuando $\bar{V}_w$ se considera que es la propiedad molar del agua tal como existe en la solución, el cambio de volumen total $d(nV)$ es simplemente esta propiedad molar multiplicada por el número de moles de agua agregada, dn_w.

Si se añaden dn_w moles de agua a un volumen de agua *pura*, enseguida es posible suponer que el cambio en el volumen del sistema es:

$$d(nV) = V_w \, dn_w \tag{E}$$

donde V_w es el volumen molar de agua pura a T y P. Al comparar las ecuaciones (D) y (E) se observa que $\bar{V}_w = V_w$ cuando la "solución" es agua pura.

Ecuaciones que relacionan propiedades molares y molares parciales

La definición de una propiedad molar parcial, ecuación (11.7), proporciona el medio para el cálculo de las propiedades parciales a partir de la información de la propiedad de la solución. Dicha definición incorpora de manera implícita a otra ecuación igualmente importante, que permite lo contrario, es decir, el cálculo de las propiedades de la solución a partir de las propiedades parciales. La deducción de esta ecuación parte de observar que las propiedades termodinámicas totales de una fase homogénea son funciones de T, P y de los números de mol de cada especie individual incluida en la fase.[1] De esta manera, para la propiedad M:

$$nM = \mathcal{M}(T, P, n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots)$$

La derivada total de nM es:

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} dn_i$$

donde el subíndice n denota que *todos* los números de mol se mantienen constantes, y el subíndice n_j que todos los números de mol *excepto* n_i se conservan constantes. Como las primeras dos derivadas parciales de la derecha se evalúan para n constante, y porque la derivada parcial del último término se conoce por la ecuación (11.7), esta ecuación se puede expresar en forma más simple:

$$d(nM) = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i \, dn_i \tag{11.9}$$

donde el subíndice x indica la derivada bajo composición constante. Como $n_i = x_i n$,

$$dn_i = x_i \, dn + n \, dx_i$$

Además,

$$d(nM) \equiv n \, dM + M \, dn$$

---

[1] La simple funcionalidad no hace que un conjunto de variables sea *canónico*. Éstas son las variables canónicas únicamente para G.

Cuando se sustituyen dn_i y $d(nM)$ en la ecuación (11.9), se tiene:

$$n\,dM + M\,dn = n\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + n\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i(x_i\,dn + n\,dx_i)$$

Los términos que multiplican a n y a dn se factorizan en forma separada para obtener:

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i \bar{M}_i\,dx_i\right] n + \left[M - \sum_i x_i \bar{M}_i\right] dn = 0$$

En la práctica, es posible elegir un sistema de cualquier tamaño, representado por n, así como cualquier variación dn del mismo. De esta manera, n y dn son independientes y arbitrarios. Por lo tanto, la única manera de que, en general, el lado izquierdo de esta ecuación sea cero, es que *cada* término entre corchetes también sea cero. Debido a eso,

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT + \sum_i \bar{M}_i\,dx_i \tag{11.10}$$

y

$$\boxed{M = \sum_i x_i \bar{M}_i} \tag{11.11}$$

Al multiplicar la ecuación (11.11) por n se obtiene la expresión alternativa:

$$\boxed{nM = \sum_i n_i \bar{M}_i} \tag{11.12}$$

De hecho, la ecuación (11.10) es sólo un caso especial de la ecuación (11.9), obtenida al fijar $n = 1$, que a su vez implica $n_i = x_i$. Por otra parte, las ecuaciones (11.11) y (11.12) son nuevas e importantes. Se conocen como *relaciones de sumabilidad (suma de atribuciones, una suma a una serie divergente que usa un proceso para promediar los términos en la serie)* y permiten el cálculo de las propiedades de mezclado a partir de las propiedades parciales, por lo que desempeñan un papel opuesto al de la ecuación (11.7), la cual proporciona el cálculo de las propiedades parciales a partir de las propiedades de la mezcla.

Otra ecuación importante es consecuencia directa de las ecuaciones (11.10) y (11.1l). Puesto que la ecuación (11.11) es una expresión general para M, al derivar se obtiene una expresión general para dM:

$$dM = \sum_i x_i\,d\bar{M}_i + \sum_i \bar{M}_i\,dx_i$$

Si se compara esta ecuación con la (11.10), otra ecuación general para dM, se obtiene la *ecuación de Gibbs/Duhem:*[2]

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT - \sum_i x_i\,d\bar{M}_i = 0} \tag{11.13}$$

[2] Pierre-Maurice-Marie Duhem (1861-1916), físico francés.

Esta ecuación se debe satisfacer para todos los cambios en P, T y en la $\bar{M}_i$ causada por los cambios de estado en una fase homogénea. Para el caso particular importante de los cambios a T y P constantes, se simplifica a:

$$\boxed{\sum_i x_i \, d\bar{M}_i = 0} \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{11.14}$$

Análisis de las propiedades parciales

El concepto de propiedad parcial es lo principal aplicado a la termodinámica de soluciones, donde involucra que una propiedad de la solución representa un "todo", es decir, la suma de sus partes representadas por las propiedades parciales $\bar{M}_i$ de las especies que lo constituyen. Ésta es la sugerencia de la ecuación (11.11), y es una interpretación adecuada siempre y cuando se comprenda que la ecuación que define a $\bar{M}_i$, la ecuación (11.7), es una fórmula de distribución que asigna de manera *arbitraria* a cada especie i su contribución a la propiedad de la solución.[3]

En realidad, los componentes de una solución están íntimamente entremezclados, y debido a las interacciones moleculares no es posible tener propiedades particulares propias. Sin embargo, las propiedades parciales, como se definen en la ecuación (11.7), tienen todas las características de las propiedades de cada una de las especies tal y como existen en la solución. De esta manera, para propósitos prácticos, es posible *asignarlas* como valores de la propiedad a cada una de las especies individuales.

Las propiedades parciales, semejantes a las propiedades de solución, son funciones de la composición. En el límite, cuando una solución es pura en la especie i, tanto M como $\bar{M}_i$ tienden a ser la propiedad de la especie pura M_i. En términos matemáticos,

$$\lim_{x_i \to 1} M = \lim_{x_i \to 1} \bar{M}_i = M_i$$

Para una especie que se aproxima a su límite de disolución infinita, es decir, cuando su fracción molar se acerca a cero, no es posible hacer afirmaciones generales. Los valores se obtienen de experimentos o modelos para el comportamiento de soluciones. En virtud de su importancia, se le asigna un símbolo, y por definición se escribe:

$$\lim_{x_i \to 0} \bar{M}_i \equiv \bar{M}_i^{\infty} \text{ lím}$$

Las ecuaciones esenciales de esta sección se resumen a continuación:

Definición:
$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{11.7}$$

la cual calcula propiedades parciales a partir de propiedades totales.

Sumabilidad:
$$M = \sum_i x_i \bar{M}_i \tag{11.11}$$

la cual calcula propiedades totales a partir de propiedades parciales.

Gibbs/Duhem:
$$\sum_i x_i \, d\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,x} dT \tag{11.13}$$

la cual muestra que las propiedades parciales de las especies que componen una solución *no* son independientes entre sí.

---

[3] Otras ecuaciones distributivas, que hacen diferentes asignaciones de la propiedad de la solución, son posibles e igualmente válidas.

Propiedades parciales en soluciones binarias

Una expresión para una propiedad parcial en función de su composición, siempre es posible deducirla a partir de una ecuación para la propiedad de la solución a través de la aplicación directa de la ecuación (11.7). Sin embargo, para sistemas binarios conviene más un procedimiento alternativo. La relación de sumabilidad, ecuación (11.1), para una solución binaria queda:

$$M = x_1 \bar{M}_1 + x_2 \bar{M}_2 \tag{A}$$

de donde,

$$dM = x_1\, d\bar{M}_1 + \bar{M}_1\, dx_1 + x_2\, d\bar{M}_2 + \bar{M}_2\, dx_2 \tag{B}$$

Cuando M se conoce como función de x_1 a T y P constantes, la forma apropiada de la ecuación de Gibbs/Duhem es la ecuación (11.14), expresada en este caso como:

$$x_1\, d\bar{M}_1 + x_2\, d\bar{M}_2 = 0 \tag{C}$$

Como $x_1 + x_2 = 1$, surge que $dx_1 = -dx_2$. Al eliminar dx_2 a favor de dx_1 en la ecuación (*B*), y al combinar el resultado con la ecuación (*C*) se tiene:

$$\frac{dM}{dx_1} = \bar{M}_1 - \bar{M}_2 \tag{D}$$

Dos formas equivalentes a la ecuación (*A*) resultan de la eliminación de x_1 y x_2, respectivamente:

$$M = \bar{M}_1 - x_2(\bar{M}_1 - \bar{M}_2) \qquad \text{y} \qquad M = x_1(\bar{M}_1 - \bar{M}_2) + \bar{M}_2$$

Estas expresiones, en combinación con la ecuación (*D*), generan:

$\bar{M}_1 = M + x_2 \dfrac{dM}{dx_1}$ (11.15)	$\bar{M}_2 = M - x_1 \dfrac{dM}{dx_1}$ (11.16)

Así, para sistemas binarios, las propiedades parciales se calculan fácilmente en forma directa y de una expresión para la propiedad de la solución, como una función de la composición a T y P constantes. Las ecuaciones correspondientes para sistemas multicomponentes son mucho más complejas y se conocen detalladamente por Van Ness y Abbott.[4]

La ecuación de Gibbs/Duhem, ecuación (*C*), es posible escribirla en forma de derivadas:

$x_1 \dfrac{d\bar{M}_1}{dx_1} + x_2 \dfrac{d\bar{M}_2}{dx_1} = 0$ (*E*)	$\dfrac{d\bar{M}_1}{dx_1} = -\dfrac{x_2}{x_1}\dfrac{d\bar{M}_2}{dx_1}$ (*F*)

Sin duda cuando se grafican $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ en función de x_1, las pendientes respectivas deben tener signos opuestos entre sí. Por otra parte,

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{d\bar{M}_1}{dx_1} = 0 \qquad \left(\text{si} \lim_{x_1 \to 1} \frac{d\bar{M}_2}{dx_1} \text{ es finito}\right)$$

De manera similar,

$$\lim_{x_2 \to 1} \frac{d\bar{M}_2}{dx_1} = 0 \qquad \left(\text{si} \lim_{x_2 \to 1} \frac{d\bar{M}_1}{dx_1} \text{ es finito}\right)$$

[4] H. C. Van Ness y M.M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria*, pp. 46-54, McGraw-Hill, Nueva York, 1982.

De esta manera, las gráficas de $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ en función de x_1 se vuelven horizontales a medida que cada especie se acerca a la pureza.

Al final, conocida una expresión para $\bar{M}_1$ (x_1), la integración de la ecuación (*E*) o la (*F*) lleva a una expresión para $\bar{M}_2$ (x_1) que satisface la ecuación de Gibbs/Duhem. Esto significa que las expresiones no es posible especificarse de manera arbitraria para ambas $\bar{M}_1$ (x_1) y $\bar{M}_2$ (x_1).

Ejemplo 11.2

Realice una interpretación gráfica de las ecuaciones (11.15) y (11.16).

Solución 11.2

La figura 11.1*a*) exhibe una gráfica representativa de M en función de x_1 para un sistema binario. La línea tangente mostrada se extiende a través de la figura, intersectando a los bordes ($x_1 = 1$ y $x_1 = 0$) en los puntos I_1 e I_2. Como es evidente en la figura, es posible escribir dos expresiones equivalentes para la pendiente de esta línea tangente:

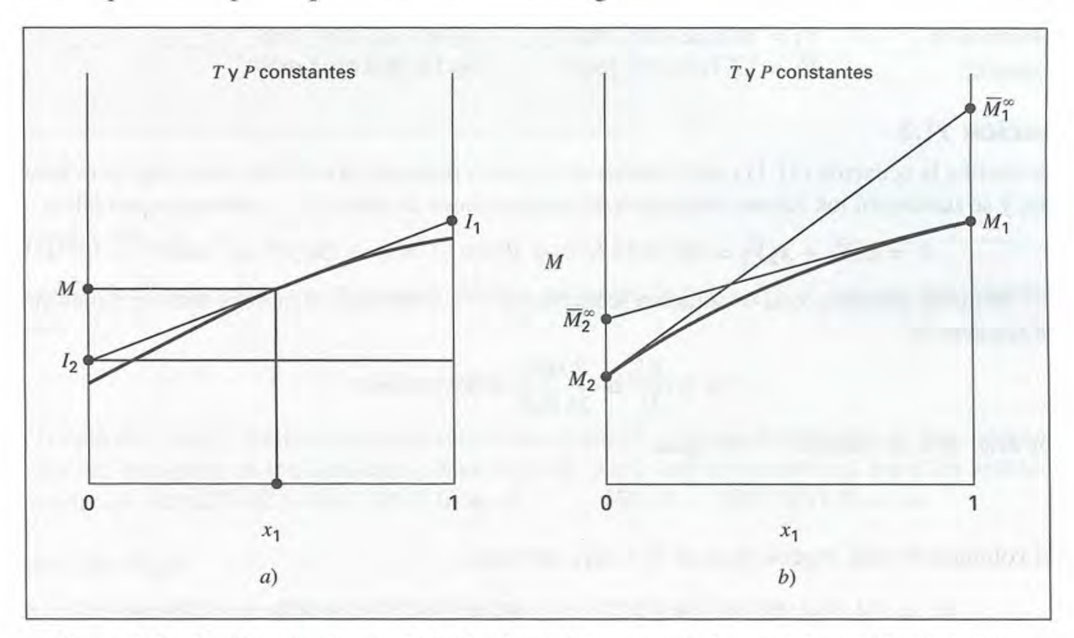


Figura 11.1: *a*) gráfica del ejemplo 11.2; *b*) valores de las propiedades parciales en dilución infinita.

$$\frac{dM}{dx_1} = \frac{M - I_2}{x_1} \qquad \text{y} \qquad \frac{dM}{dx_1} = I_1 - I_2$$

La primera ecuación se resuelve para I_2; al combinar ésta con la segunda se obtiene I_1:

$$I_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \qquad \text{e} \qquad I_1 = M + (1 - x_1)\frac{dM}{dx_1}$$

Al comparar dichas expresiones con las ecuaciones (11.15) y (11.16) se tiene:

$$I_1 = \bar{M}_1 \qquad \text{e} \qquad I_2 = \bar{M}_2$$

De esta manera, las intersecciones de la tangente dan de manera directa los valores de las dos propiedades parciales. Naturalmente, estas intersecciones se recorren al moverse el punto de tangencia a lo largo de la curva, y los valores límite son los ilustrados en la figura 11.1*b*). La tangente dibujada en $x_1 = 0$ (especie pura 2) corresponde a $\bar{M}_2 = M_2$, y la intersección opuesta a $\bar{M}_1 = \bar{M}_1^\infty$. Comentarios similares se aplican a la tangente dibujada en $x_1 = 1$ (especie pura 1). En este caso, $\bar{M}_1 = M_1$ y $\bar{M}_2 = \bar{M}_2^\infty$.

Ejemplo 11.3

Un laboratorio requiere de 2 000 cm^3 de una solución anticongelante que consiste en 30 %mol de metanol en agua. ¿Qué volúmenes de metanol puro y de agua pura a 25°C se deben mezclar para formar los 2 000 cm^3 de anticongelante, también a 25°C? Los volúmenes molares parciales para el metanol y el agua en una solución de 30 %mol de metanol y sus volúmenes molares de especie pura, ambos a 25°C, son:

Metanol(1):	$\bar{V}_1 = 38.632$ cm^3 mol^{-1}	$V_1 = 40.727$ cm^3 mol^{-1}
Agua(2):	$\bar{V}_2 = 17.765$ cm^3 mol^{-1}	$V_2 = 18.068$ cm^3 mol^{-1}

Solución 11.3

Se escribe la ecuación (11.11) para obtener el volumen molar de la solución anticongelante binaria, y se sustituyen los valores conocidos de las fracciones molares y los volúmenes parciales:

$$V = x_1\bar{V}_1 + x_2\bar{V}_2 = (0.3)(38.632) + (0.7)(17.765) = 24.025 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Ya que el volumen total de solución requerido es $V^t = 2\,000$ cm^3, el número total de moles que se requiere es:

$$n = \frac{V^t}{V} = \frac{2\ 000}{24.025} = 83.246 \text{ mol}$$

De éste, 30% es metanol y 70% agua:

$$n_1 = (0.3)(83.246) = 24.974 \qquad n_2 = (0.7)(83.246) = 58.272 \text{ mol}$$

El volumen de cada especie pura es $V_i^t = n_i V_i$; por esto,

$$V_1^t = (24.974)(40.727) = 1\ 017 \qquad V_2^t = (58.272)(18.068) = 1\ 053 \text{ cm}^3$$

Los valores de $\bar{V}_1$, $\bar{V}_2$ y V para la solución binaria metanol(1)/agua(2) a 25°C se grafican en la figura 11.2 como funciones de x_1. La línea que se dibuja tangente en $x_1 = 0.3$ a la curva V en función de x_1, ilustra el procedimiento gráfico por el que los valores de $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ se pueden obtener. Se observa que, en conformidad con la ecuación de Gibbs/Duhem, las pendientes de las líneas asociadas a $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ en todas partes son de signo opuesto. Además, $\bar{V}_1$ es horizontal ($d\bar{V}_1/dx_1 = 0$) en $x_1 = 1$ y $\bar{V}_2$ en $x_1 = 0$ o $x_2 = 1$. Las curvas para $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ en la figura 11.2 son horizontales en *ambos* extremos; ésta es una peculiaridad del sistema considerado.

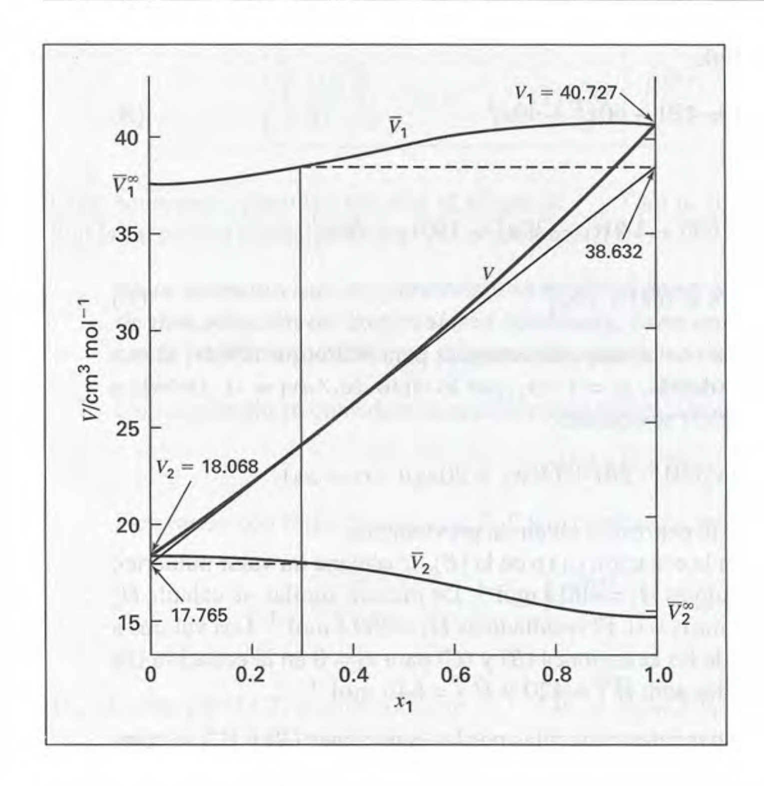


Figura 11.2: Volúmenes molares para metanol(1)/agua(2) a 25°C y 1 (atm). Los valores numéricos corresponden al ejemplo 11.3.

Ejemplo 11.4

La entalpía de un sistema líquido binario de dos especies 1 y 2 a T y P fijas se representa por la ecuación:

$$H = 400x_1 + 600x_2 + x_1x_2(40x_1 + 20x_2)$$

donde H está en J mol^{-1}. Establezca las expresiones para $\bar{H}_1$ y $\bar{H}_2$ en función de x_1, los valores numéricos para las entalpías de las especies puras H_1 y H_2, y los valores numéricos para las entalpías parciales a dilución infinita $\bar{H}_1^\infty$ y $\bar{H}_2^\infty$.

Solución 11.4

Sustituya x_2 por $1 - x_1$ en la ecuación conocida para H y simplificando:

$$H = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 \qquad (A)$$

De donde,

$$\frac{dH}{dx_1} = -180 - 60x_1^2$$

Por la ecuación (11.15),

$$\bar{H}_1 = H + x_2\frac{dH}{dx_1}$$

En tal caso,

$$\bar{H}_1 = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 - 180x_2 - 60x_1^2x_2$$

Sustituyendo x_2 por $1 - x_1$ y simplificando:

$$\bar{H}_1 = 420 - 60x_1^2 + 40x_1^3 \qquad (B)$$

Por la ecuación (11.16),

$$\bar{H}_2 = H - x_1\frac{dH}{dx_1} = 600 - 180x_1 - 20x_1^3 + 180x_1 + 60x_1^3$$

o

$$\bar{H}_2 = 600 + 40x_1^3 \qquad (C)$$

Es posible comenzar razonablemente con la ecuación conocida para H. Porque dH/dx_1 es una derivada *total*, x_2 no es una constante. Además, $x_2 = 1 - x_1$, por lo tanto $dx_2/dx_1 = -1$. Debido a eso, derivando la ecuación conocida para H se obtiene:

$$\frac{dH}{dx_1} = 400 - 600 + x_1x_2(40 - 20) + (40x_1 + 20x_2)(-x_1 + x_2)$$

Sustituyendo x_2 por $1 - x_1$ se reproduce la expresión obtenida previamente.

Cuando se sustituye $x_1 = 1$, ya sea en la ecuación (A) o en la (B), se obtiene un valor numérico para H_1. En ambas ecuaciones el resultado es $H_1 = 400$ J mol^{-1}. De manera similar, se calcula H_2 a partir de la ecuación (A) o de la (C) para $x_1 = 0$. El resultado es $H_2 = 600$ J mol^{-1}. Los valores a dilución infinita $\bar{H}_1^\infty$ y $\bar{H}_2^\infty$ se obtienen de las ecuaciones (B) y (C) para $x_1 = 0$ en la ecuación (B) y $x_1 = 1$ en la ecuación (C). Los resultados son: $\bar{H}_1^\infty = 420$ y $\bar{H}_2^\infty = 640$ mol^{-1}.

Ejercicio: Muestre que las propiedades parciales conocidas por las ecuaciones (B) y (C) se combinan por sumabilidad para la obtención de la ecuación (A), y que cumplen todos los requerimientos de la ecuación de Gibbs/Duhem.

Relaciones entre propiedades parciales

A continuación se muestra cómo se relacionan las propiedades parciales entre sí. Por la ecuación (11.8) $\mu_i \equiv \bar{G}_i$, y la ecuación (11.2) es posible escribirla como:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \bar{G}_i\, dn_i \qquad (11.17)$$

Al aplicar el teorema de correspondencia de Maxwell, de la ecuación (6.12) se obtiene la relación de Maxwell,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,n} \qquad (6.16)$$

más las dos ecuaciones adicionales:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \qquad \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left[\frac{\partial(nS)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

donde el subíndice n señala la invariabilidad de todas las n_i y, por lo tanto, la composición. El subíndice n_j indica que todos los números de mol, excepto el i-ésimo, se mantienen constantes. En virtud de la ecuación (11.7), las dos últimas ecuaciones se expresan en forma más simple como:

$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i \qquad (11.18)$	$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\bar{S}_i \qquad (11.19)$

Estas ecuaciones permiten calcular el efecto de P y T en la energía de Gibbs parcial (o potencial químico). Son la propiedad parcial análoga a las ecuaciones (11.4) y (11.5).

Cada ecuación que proporciona una relación *lineal* entre las propiedades termodinámicas de una solución de *composición constante*, tiene como contraparte una ecuación que conecta las correspondientes propiedades parciales de cada especie en la solución.

Como ejemplo se considera la ecuación que define a la entalpía: $H = U + PV$. Para n moles,

$$nH = nU + P(nV)$$

Derivando con respecto a n_i, con T, P y n_j constantes, se obtiene:

$$\left[\frac{\partial(nH)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} + P\left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

Por la ecuación (11.7) se convierte en: $\qquad \bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$

que es la propiedad parcial análoga a la ecuación (2.11).

En una solución de composición constante, $\bar{G}_i$ es una función de P y T, y por lo tanto:

$$d\bar{G}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P}\right)_{T,x} dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

Utilizando las ecuaciones (11.18) y (11.19), $\qquad d\bar{G}_i = \bar{V}_i\, dP - \bar{S}_i\, dT$

Es posible compararla con la ecuación (6.10). Tales ejemplos ilustran el paralelismo que hay entre las ecuaciones para una solución de composición constante y las correspondientes ecuaciones para las propiedades parciales de las especies en solución. Por lo tanto, es posible escribir simplemente por analogía distintas ecuaciones que relacionen las propiedades parciales.

11.4 MODELO DE MEZCLA DE GAS IDEAL

A pesar de su limitada capacidad para describir el comportamiento de mezclas reales, el modelo de mezcla de gas ideal proporciona una base conceptual sobre la cual se desarrolla la termodinámica de soluciones. Es un modelo de propiedad útil ya que:

- Tiene fundamentos moleculares.
- Se aproxima a la realidad en el límite bien definido de presión cero.
- Analíticamente simple.

A nivel molecular, un gas ideal es una acumulación de partículas sin fuerzas intermoleculares con un volumen de partículas despreciable (en comparación con el volumen molar). No obstante, las partículas mismas tienen *estructura*, y las discrepancias en estructura molecular ocasionan diferencias en las capacidades térmicas del gas ideal (sección 4.1).

El volumen molar de un gas ideal es $V = RT/P$ [ecuación (3.14)], independiente de la naturaleza del gas. Por eso, todos los gases ideales, ya sean puros o mezclados, tienen el mismo volumen molar bajo las mismas T y P. El volumen molar parcial de la especie i de una mezcla de gas ideal se encuentra mediante la ecuación (11.7) aplicada al volumen; el superíndice ig indica el estado del gas ideal:

$$\bar{V}_i^{ig} = \left[\frac{\partial(nV^{ig})}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \left[\frac{\partial(nRT/P)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \frac{RT}{P}\left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)_{n_j} = \frac{RT}{P}$$

donde la igualdad final depende de la ecuación $n = n_i + \Sigma_j n_j$. Este resultado significa que, para gases ideales a cierta T y P, el volumen molar parcial, el volumen molar de especie pura y el volumen molar de la mezcla son idénticos:

$$\bar{V}_i^{ig} = V_i^{ig} = V^{ig} = \frac{RT}{P} \tag{11.20}$$

La *presión parcial* de la especie i en una mezcla de gas ideal se **define** como la presión que la especie i ejercería si ocupara todo el volumen molar de la mezcla. En estos términos,[5]

$$p_i = \frac{y_i RT}{V^{ig}} = y_i P \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

donde y_i es la fracción molar de la especie i. La suma de las presiones parciales hace evidente la presión total.

Ya que el modelo de mezcla de gas ideal supone moléculas de volumen cero que no interactúan, las propiedades termodinámicas (excluyendo al volumen molar) de las especies que la constituyen son independientes entre sí, y cada especie tiene su propio conjunto de propiedades particulares. Ésta es la base para el siguiente enunciado del *teorema de Gibbs*:

Una propiedad molar parcial (con excepción del volumen) de una especie constitutiva de una mezcla de gas ideal es igual a la correspondiente propiedad molar de la especie como un gas ideal puro a la temperatura de la mezcla, pero con una presión igual a su presión parcial en la mezcla.

Esto se expresa matemáticamente para una propiedad parcial genérica $\bar{M}_i^{ig} \neq \bar{V}_i^{ig}$ por la ecuación:

$$\bar{M}_i^{ig}(T, P) = M_i^{ig}(T, p_i) \tag{11.21}$$

Como la entalpía de un gas ideal es independiente de la presión,

$$\bar{H}_i^{ig}(T, P) = H_i^{ig}(T, p_i) = H_i^{ig}(T, P)$$

En forma más simple,

$$\bar{H}_i^{ig} = H_i^{ig} \tag{11.22}$$

[5] Esta definición no hace que la presión parcial sea una propiedad molar parcial.

donde H_i^{ig} es el valor de la especie pura a las condiciones T y P de la *mezcla*. Una ecuación análoga resulta para U^{ig} y otras propiedades que son *independientes de la presión.*

La entropía de un gas ideal *depende* de la presión, y por la ecuación (6.24),

$$dS_i^{ig} = -R\, d\ln P \qquad (T \text{ constante})$$

Integrando desde p_i a P se obtiene:

$$S_i^{ig}(T, P) - S_i^{ig}(T, p_i) = -R \ln \frac{P}{p_i} = -R \ln \frac{P}{y_i P} = R \ln y_i$$

De donde,

$$S_i^{ig}(T, p_i) = S_i^{ig}(T, P) - R \ln y_i$$

Si se sustituye este resultado en la ecuación (11.21) escrita para la entropía se obtiene:

$$\bar{S}_i^{ig}(T, P) = S_i^{ig}(T, P) - R \ln y_i$$

o

$$\bar{S}_i^{ig} = S_i^{ig} - R \ln y_i \tag{11.23}$$

donde S_i^{ig} es el valor de la especie pura a la T y P de la mezcla.

Para la energía de Gibbs de una mezcla de gas ideal, $G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$; la relación paralela para las propiedades parciales es:

$$\bar{G}_i^{ig} = \bar{H}_i^{ig} - T\bar{S}_i^{ig}$$

En combinación con las ecuaciones (11.22) y (11.23) queda:

$$\bar{G}_i^{ig} = H_i^{ig} - TS_i^{ig} + RT \ln y_i$$

o

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \tag{11.24}$$

Al derivar esta ecuación de acuerdo con las ecuaciones (11.18) y (11.19) se confirman los resultados expresados por las ecuaciones (11.20) y (11.23).

La relación de sumabilidad, ecuación (11.11), junto con las ecuaciones (11.22), (11.23) y (11.24) lleva a:

$$\boxed{H^{ig} = \sum_i y_i H_i^{ig}} \tag{11.25}$$

$$\boxed{S^{ig} = \sum_i y_i S_i^{ig} - R \sum_i y_i \ln y_i} \tag{11.26}$$

$$\boxed{G^{ig} = \sum_i y_i G_i^{ig} + RT \sum_i y_i \ln y_i} \tag{11.27}$$

Es posible escribir ecuaciones análogas a la (11.25) para C_P^{ig} y V^{ig}. La primera aparece como la ecuación (4.6), pero la última se reduce a una identidad debido a la ecuación (11.20).

Al escribir la ecuación (11.25),

$$H^{ig} - \sum_i y_i H_i^{ig} = 0$$

la resta en la izquierda es el cambio de entalpía asociado con un proceso en el que cantidades apropiadas de la especie pura a T y P se mezclan para formar un mol de mezcla a las mismas T y P. Para gases ideales, este *cambio de entalpía de mezclado* (sección 12.3) es cero.

Cuando la ecuación (11.26) se reacomoda como sigue:

$$S^{ig} - \sum_i y_i S_i^{ig} = R \sum_i y_i \ln \frac{1}{y_i}$$

el término de la izquierda de esta expresión es el *cambio de entropía de mezclado* para gases ideales. Como $1/y_i > 1$, esta cantidad siempre es positiva, de acuerdo con la segunda ley. El proceso de mezclado es inherentemente irreversible y, para mezclas de gases ideales a T y P constantes, no se acompaña de transferencia de calor [ecuación (11.25)].

Una expresión alternativa para el potencial químico μ_i^{ig} se obtiene cuando G_i^{ig} de la ecuación (11.24) se sustituye por una expresión que refleje su dependencia con T y P. Al escribir la ecuación (6.10) para un gas ideal:

$$dG_i^{ig} = V_i^{ig} dP = \frac{RT}{P} dP = RT\, d \ln P \qquad (T \text{ constante})$$

Integrando:

$$G_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \tag{11.28}$$

donde $\Gamma_i(T)$, la constante de integración a T constante depende de la especie y es una función únicamente de la temperatura.[6] Así, la ecuación (11.24) se escribe como:

$$\boxed{\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln(y_i P)} \tag{11.29}$$

donde el argumento del logaritmo es la presión parcial. Aplicando la relación de sumabilidad, ecuación (11.11), se genera una expresión para la energía de Gibbs en una mezcla de gas ideal:

$$\boxed{G^{ig} = \sum_i y_i \Gamma_i(T) + RT \sum_i y_i \ln(y_i P)} \tag{11.30}$$

Estas ecuaciones, notables por su simplicidad, proporcionan una descripción completa del comportamiento de un gas ideal. Porque T, P y $\{y_i\}$ son las variables canónicas para la energía de Gibbs, el resto de las ecuaciones para el modelo de gas ideal es posible generarse a partir de ellas.

11.5 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD: ESPECIES PURAS

A partir de la ecuación (11.6), resulta claro que el potencial químico μ_i proporciona el criterio fundamental para el equilibrio de fase, lo cual también es cierto para el equilibrio en reacción química. No obstante, presenta características que desalientan su uso. La energía de Gibbs, y por lo tanto μ_i, se define con relación a la

[6] Es clara la ambigüedad dimensional de la ecuación (11.28) y de las ecuaciones análogas posteriores, en que P tiene unidades, mientras que su logaritmo natural debe ser adimensional. Este problema es más aparente que real, ya que la energía de Gibbs siempre se expresa en escala relativa porque se desconocen sus valores absolutos. Por lo tanto, en la práctica sólo aparecen *diferencias* en la energía de Gibbs que llevan a *relaciones* de cantidades con unidades de presión en el argumento del logaritmo. El único requerimiento es que se mantenga la consistencia entre las unidades de presión.

energía interna y la entropía. Porque se desconocen los valores absolutos de la energía interna, también se desconocen para μ_i. Por otra parte, la ecuación (11.29) indica que μ_i^{ig} se aproxima hacia el infinito negativo cuando cualquiera P o y_i se aproxima a cero. En realidad esto no aplica para cualquier gas, sino sólo para gases ideales. Aunque estas características no impiden el uso de los potenciales químicos, la aplicación del criterio de equilibrio se facilita mediante la introducción de la *fugacidad*,[7] una propiedad que toma el papel de μ_i pero que no muestra sus características menos deseables.

El origen del concepto de fugacidad reside en la ecuación (11.28), la cual es válida sólo para la especie pura i en el estado del gas ideal. Para un fluido real se escribe una ecuación análoga que **define** a f_i como la *fugacidad* de la especie pura i:

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \tag{11.31}$$

Esta propiedad nueva f_i, con unidades de presión, sustituye a P en la ecuación (11.28). Es claro que si la ecuación (11.28) es un caso especial de la (11.31), en tal caso:

$$f_i^{ig} = P \tag{11.32}$$

y la fugacidad de la especie pura i como un gas ideal es necesariamente igual a su presión. Resta la ecuación (11.28) de la (11.31), ambas escritas para las mismas T y P, y se obtiene:

$$G_i - G_i^{ig} = RT \ln \frac{f_i}{P}$$

De acuerdo con la definición de la ecuación (6.41), $G_i - G_i^{ig}$ es la *energía de Gibbs residual* G_i^R; así,

$$\boxed{G_i^R = RT \ln \phi_i} \tag{11.33}$$

donde la relación adimensional f_i/P se **define** como otra propiedad nueva, el *coeficiente de fugacidad*, representado por el símbolo ϕ_i:

$$\boxed{\phi_i \equiv \frac{f_i}{P}} \tag{11.34}$$

Estas ecuaciones son aplicables a especies puras i en cualquier fase y en cualquier condición. No obstante, como un caso especial es válida para gases ideales, para los cuales $G_i^R = 0$, $\phi_i = 1$ y la ecuación (11.28) se obtiene de la (11.31). Por otro lado, es posible escribir la ecuación (11.33) para $P = 0$, y combinarla con la ecuación (6.45):

$$\lim_{P \to 0} \left(\frac{G_i^R}{RT} \right) = \lim_{P \to 0} \ln \phi_i = J$$

Como se explicó en relación a la ecuación (6.48), el valor de J carece de importancia, por lo que se iguala a cero. De donde,

$$\lim_{P \to 0} \ln \phi_i = \lim_{P \to 0} \ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = 0$$

[7] Esta cantidad fue ideada por Gilbert Newton Lewis (1875-1946), fisicoquímico estadounidense quien también desarrolló los conceptos de propiedad parcial y de solución ideal.

y
$$\lim_{P\to 0} \phi_i = \lim_{P\to 0} \frac{f_i}{P} = 1$$

La identificación de $\ln\phi_i$ con G_i^R/RT por la ecuación (11.33) permite su evaluación mediante la integral de la ecuación (6.49) como:

$$\boxed{\ln \phi_i = \int_0^P (Z_i - 1)\frac{dP}{P}} \qquad (T \text{ constante}) \qquad (11.35)$$

Los coeficientes de fugacidad (y, por lo tanto, las fugacidades) para gases puros se evalúan por esta ecuación a partir de la información *PVT* o de una ecuación de estado explícita en el volumen.

Por ejemplo, cuando el factor de compresibilidad se conoce por la ecuación (3.38),

$$Z_i - 1 = \frac{B_{ii}P}{RT}$$

Como el segundo coeficiente virial B_{ii} es una función de la temperatura sólo para una especie pura, la sustitución en la ecuación (11.35) da:

$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}}{RT}\int_0^P dP \qquad (T \text{ constante})$$

De donde,
$$\ln \phi_i = \frac{B_{ii}P}{RT} \qquad (11.36)$$

Coeficientes de fugacidad a partir de la ecuación de estado cúbica genérica

La evaluación de los coeficientes de fugacidad a través de las ecuaciones de estado cúbicas (por ejemplo, las ecuaciones de van der Waals, de Redlich/Kwong, de Soave/Redlich/Kwong y de Peng/Robinson) son consecuencia directa de la combinación de las ecuaciones (11.33) y (6.66b):

$$\boxed{\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i} \qquad (11.37)$$

donde β_i se conoce de la ecuación (3.50); q_i, de la ecuación (3.51), e I_i de la ecuación (6.65b), todas ellas formuladas para la especie pura i [para la ecuación de van der Waals $I_i = \beta_i / Z_i$]. La aplicación de la ecuación (11.37) a T y P determinadas requiere solución previa de una ecuación de estado para Z_i mediante la ecuación (3.52) para una fase vapor, o la (3.56) para una fase líquida.

Equilibrio vapor/líquido para una especie pura

La ecuación (11.31), que define la fugacidad de la especie pura i, es posible escribirla para la especie i como un vapor saturado y como un líquido saturado a la misma temperatura:

$$G_i^v = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^v \qquad (11.38a) \qquad\qquad G_i^l = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^l \qquad (11.38b)$$

Restando: $$G_i^v - G_i^l = RT \ln \frac{f_i^v}{f_i^l}$$

Esta ecuación es aplicable al cambio de estado de líquido saturado a vapor saturado, ambos a temperatura T y a la presión de vapor P_i^{sat}. De acuerdo con la ecuación (6.69), $G_i^v - G_i^l = 0$; por lo tanto:

$$f_i^v = f_i^l = f_i^{\text{sat}} \tag{11.39}$$

donde f_i^{sat} indica el valor para cualquiera de los dos, ya sea el líquido saturado o el vapor saturado. Al coexistir las fases de líquido saturado y de vapor saturado están en equilibrio: debido a eso la ecuación (11.39) expresa un principio fundamental:

> **Para una especie pura, que coexiste en las fases de líquido y de vapor están en equilibrio cuando tienen la misma temperatura, presión y fugacidad.**[8]

Una formulación alternativa se apoya en los coeficientes de fugacidad correspondientes:

$$\phi_i^{\text{sat}} = \frac{f_i^{\text{sat}}}{P_i^{\text{sat}}} \tag{11.40}$$

De donde, $$\phi_i^v = \phi_i^l = \phi_i^{\text{sat}} \tag{11.41}$$

Esta ecuación, que expresa la igualdad de coeficientes de fugacidad, es un criterio igualmente válido para el equilibrio vapor/líquido de especies puras.

Fugacidad de un líquido puro

La fugacidad de una especie pura i como un líquido comprimido es posible calcularlo a través del producto de relaciones fáciles de hallar el valor numérico:

$$f_i^l(P) = \underbrace{\frac{f_i^v(P_i^{\text{sat}})}{P_i^{\text{sat}}}}_{(A)} \underbrace{\frac{f_i^l(P_i^{\text{sat}})}{f_i^v(P_i^{\text{sat}})}}_{(B)} \underbrace{\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{\text{sat}})}}_{(C)} P_i^{\text{sat}}$$

Todos los términos son a la temperatura de interés. Al revisar la expresión se observa que la cancelación de los numeradores y denominadores origina una identidad matemática.

La relación (A) es el coeficiente de fugacidad de la fase de vapor del vapor puro i a su presión de saturación vapor/líquido, designado por ϕ_i^{sat}. Ésta se conoce por la ecuación (11.35);

$$\ln \phi_i^{\text{sat}} = \int_0^{P_i^{\text{sat}}} (Z_i^v - 1)\frac{dP}{P} \qquad (T \text{ constante}) \tag{11.42}$$

De acuerdo con la ecuación (11.39), la relación (B) es la unidad. La relación (C) refleja el efecto de la presión sobre la fugacidad del líquido puro i. Su cálculo se apoya en la ecuación (6.10), integrada a T constante, lo cual resulta en:

$$G_i - G_i^{\text{sat}} = \int_{P_i^{\text{sat}}}^{P} V_i^l \, dP$$

[8] La palabra *fugacidad* concuerda con una raíz latina que significa apresurarse o escapar, además de la base de la palabra *fugitivo*. De esta manera, la fugacidad se interpreta como la "tendencia a escapar". Cuando la tendencia a escapar es la misma para las dos fases, éstas se encuentran en equilibrio.

Otra expresión para esta diferencia se da al escribir la ecuación (11.31) para G_i y para G_i^{sat}. Al restar se obtiene:

$$G_i - G_i^{\text{sat}} = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}}$$

Igualando las dos expresiones para $G_i - G_i^{\text{sat}}$:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^{P} V_i^l \, dP$$

En tal caso la relación *(C)* es:

$$\frac{f_i^l(P)}{f_i^l(P_i^{\text{sat}})} = \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^{P} V_i^l \, dP$$

Sustituyendo las tres relaciones en la ecuación inicial, se obtiene:

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^{P} V_i^l \, dP \qquad (11.43)$$

Ya que V_i^l, el volumen molar de la fase líquida, es una función muy débil de P a temperaturas muy por abajo de T_c, con frecuencia se obtiene una excelente aproximación al suponer V_i^l constante en el valor del líquido saturado. De ser éste el caso,

$$f_i = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{V_i^l(P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \qquad (11.44)$$

La exponencial se conoce como un factor de Poynting,[9] y se requiere de la información siguiente para utilizar esta ecuación:

- Valores de Z_i^v para el cálculo de ϕ_i^{sat} por medio de la ecuación (11.42). Dichos valores se pueden obtener de una ecuación de estado, de un experimento o de una correlación generalizada.
- El volumen molar de la fase líquida V_i^l, por lo general el valor para líquido saturado.
- Un valor de P_i^{sat}.

Si Z_i^v se conoce a partir de la ecuación (3.38), que es la forma más simple de la ecuación virial, en tal caso:

$$Z_i^v - 1 = \frac{B_{ii} P}{RT} \qquad \text{y} \qquad \phi_i^{\text{sat}} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}}}{RT}$$

y la ecuación (11.44) queda:

$$f_i = P_i^{\text{sat}} \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}} + V_i^l(P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \qquad (11.45)$$

En el ejemplo siguiente, la información de la tabla de vapor forma la base para el cálculo de la fugacidad, y del coeficiente de fugacidad del vapor y del agua líquida en función de la presión.

[9] John Henry Poynting (1852-1914), físico británico.

Ejemplo 11.5

Para H_2O a una temperatura de 300°C y para presiones hasta 10 000 kPa(100 bar), calcule los valores de f_i y ϕ_i a partir de los datos de la información de las tablas de vapor y trace sus gráficas en función de P.

Solución 11.5

La ecuación (11.31) se escribe dos veces: primero, para un estado a presión P, a continuación, para un estado de referencia de presión baja, señalado por *, ambos a la temperatura T:

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \qquad \text{y} \qquad G_i^* = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^*$$

Restándolas, se elimina $\Gamma_i(T)$, y queda:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{RT}(G_i - G_i^*)$$

Por definición, $G_i = H_i - TS_i$ y $G_i^* = H_i^* - TS_i^*$; sustituyendo se obtiene:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^*} = \frac{1}{R}\left[\frac{H_i - H_i^*}{T} - (S_i - S_i^*)\right] \tag{A}$$

La presión más baja para la cual los datos a 300°C se dan en las tablas de vapor es 1 kPa. El vapor en tales condiciones es, para propósitos prácticos, un gas ideal, para el cual $f_i^* = P^* = 1$ kPa. Los datos para tal estado proveen los siguientes valores de referencia:

$$H_i^* = 3\,076.8 \text{ J g}^{-1} \qquad S_i^* = 10.3450 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A continuación, la ecuación (A) se puede aplicar a estados de vapor sobrecalentado a 300°C para diferentes valores de P, desde 1 kPa hasta la presión de saturación de 8 592.7 kPa. Por ejemplo, a $P = 4\,000$ kPa y 300°C:

$$H_i = 2\,962.0 \text{ J g}^{-1} \qquad S_i = 6.3642 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Los valores de H y S se deben multiplicar por la masa molar del agua (18.015) para expresarlos en base molar y sustituirlos en la ecuación (A):

$$\ln \frac{f_i}{f^*} = \frac{18.015}{8.314}\left[\frac{2\,962.0 - 3\,076.8}{573.15} - (6.3642 - 10.3450)\right] = 8.1917$$

De donde,

$$f_i/f^* = 3\,611.0$$

$$f_i = (3\,611.0)(f^*) = (3\,611.0)(1 \text{ kPa}) = 3\,611.0 \text{ kPa}$$

Así, el coeficiente de fugacidad a 4 000 kPa es:

$$\phi_i = \frac{f_i}{P} = \frac{3\,611.0}{4\,000} = 0.9028$$

Cálculos similares bajo otras presiones conducen a los valores graficados en la figura 11.3 a presiones hasta la de saturación de $P_i^{\text{sat}} = 8\,592.7$ kPa. A esta presión,

$$\phi_i^{\text{sat}} = 0.7843 \qquad \text{y} \qquad f_i^{\text{sat}} = 6\,738.9 \text{ kPa}$$

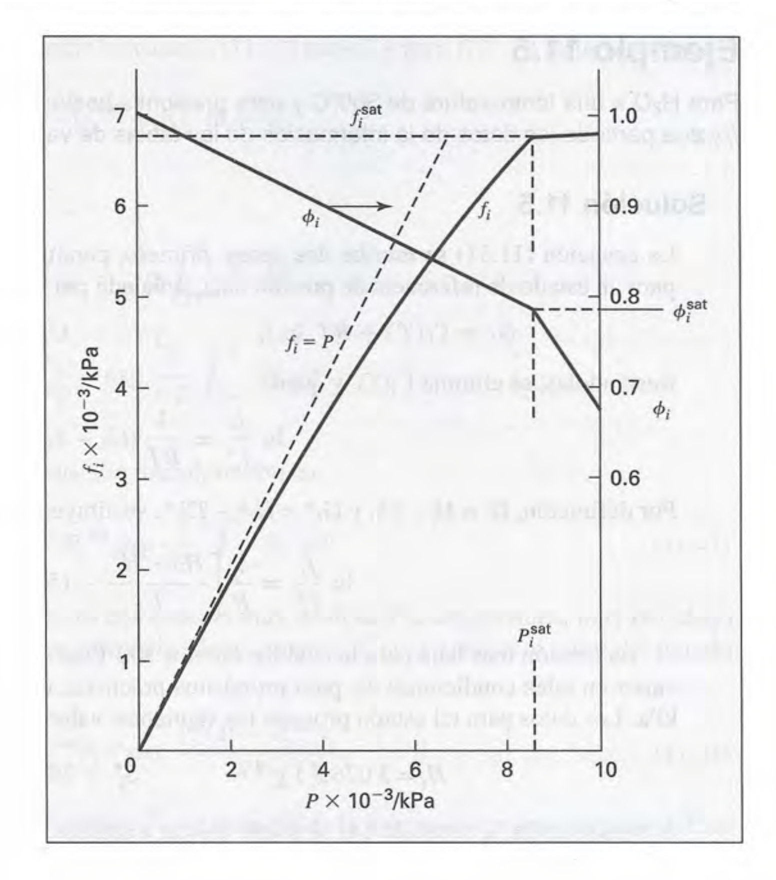


Figura 11.3: Fugacidad y coeficiente de fugacidad del vapor a 300ºC.

Según las ecuaciones (11.39) y (11.41), los valores de saturación no cambian en la condensación. Aunque debido a eso las gráficas son continuas, muestran discontinuidades en la pendiente. Los valores de f_i y ϕ_i para el agua líquida a presiones más altas se obtienen de la ecuación (11.44), con V_i^l igual al volumen molar del agua líquida saturada a 300°C:

$$V_i^l = (1.403)(18.015) = 25.28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

A 10 000 kPa, por ejemplo, la ecuación (11.44) queda:

$$f_i = (0.7843)(8\,592.7) \exp \frac{(25.28)(10\,000 - 8\,592.7)}{(8\,314)(573.15)} = 6\,789.8 \text{ kPa}$$

El coeficiente de fugacidad del agua líquida en dichas condiciones es:

$$\phi_i = f_i / \text{P} = 6\,789.8 / 10\,000 = 0.6790$$

Tales cálculos permiten completar la figura 11.3, donde las líneas continuas señalan la variación de f_i y ϕ_i con la presión.

La curva para f_i comienza en el origen y, al aumentar la presión, se incrementa su desviación de la línea discontinua ($f_i = P$), representativa del gas ideal. En P_i^{sat} hay una discontinuidad en la pendiente, y en seguida la curva se eleva de manera muy lenta conforme aumenta la presión, lo cual indica que la fugacidad del agua líquida a 300°C es una función débil de la presión. Este comportamiento es característico de los líquidos a temperaturas muy por abajo de la temperatura crítica. El coeficiente de fugacidad ϕ_i decrece de manera fija de su valor unitario para presión cero conforme se aumenta la presión. Su rápida disminución en la región de líquido es una consecuencia de la casi invariabilidad de la fugacidad misma.

11.6 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD: ESPECIES EN SOLUCIÓN

La definición de la fugacidad de una especie en solución es paralela a la definición de la fugacidad de una especie pura. Para la especie *i* en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos, la ecuación análoga a la (11.29), la expresión del gas ideal es:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \tag{11.46}$$

donde $\hat{f}_i$ es la fugacidad de la especie *i* en la solución sustituyendo la presión parcial $y_i P$. Esta definición de $\hat{f}_i$ no la hace una propiedad molar parcial, y por lo tanto se identifica por un circunflejo en lugar de por una sobrebarra.

Una aplicación directa de esta definición indica su utilidad potencial. La ecuación (11.6) es el criterio fundamental para el equilibrio de fase. Ya que todas las fases en equilibrio se encuentran a la misma temperatura, un criterio alternativo e igualmente general es consecuencia inmediata de la ecuación (11.46):

$$\boxed{\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \cdots = \hat{f}_i^\pi} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{11.47}$$

De esta manera, fases múltiples a las mismas *T* y *P* están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie componente es igual en todas las fases.

Este criterio de equilibrio es por lo general uno de los más aplicados por los ingenieros químicos en la solución de problemas de equilibrio de fase.

Para el caso específico del equilibrio vapor/líquido multicomponente, la ecuación (11.47) queda:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{11.48}$$

Al aplicar esta relación al caso particular del equilibrio vapor/líquido de la especie *pura i*, se obtiene la ecuación (11.39).

La definición de una propiedad residual se da en la sección 6.2:

$$M^R \equiv M - M^{ig} \tag{6.41}$$

donde M es el valor molar (o por unidad de masa) de una propiedad termodinámica, y M^{ig} es el valor que la propiedad tendría para un gas ideal de igual composición a las mismas T y P. La ecuación que define a una *propiedad residual parcial* $\bar{M}_i^R$ es consecuencia de esta ecuación. Al multiplicarla por n moles de la mezcla, resulta:

$$nM^R = nM - nM^{ig}$$

Derivando con respecto a n_i a T, P y n_j constantes se obtiene:

$$\left[\frac{\partial(nM^R)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} - \left[\frac{\partial(nM^{ig})}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j}$$

De acuerdo con la ecuación (11.7) se observa que cada término posee la forma de una propiedad molar parcial. Así,

$$\bar{M}_i^R = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{ig} \tag{11.49}$$

Como las propiedades residuales miden la diferencia con los valores del gas ideal, su uso más lógico es como propiedades de la fase gas, pero también se les utiliza como propiedades de la fase líquida.

Escrita para la energía de Gibbs residual, la ecuación (11.49) queda:

$$\boxed{\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig}} \tag{11.50}$$

una ecuación que define a la *energía de Gibbs residual parcial*.

Al restar las ecuaciones (11.29) a (11.46), ambas escritas para las mismas T y P, se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^{ig} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

Este resultado se combina con la ecuación (11.50) y con la identidad $\mu_i \equiv \bar{G}_i$ para obtener:

$$\boxed{\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i} \tag{11.51}$$

donde, por **definición**

$$\boxed{\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P}} \tag{11.52}$$

A la relación adimensional $\hat{\phi}_i$ se le conoce como *coeficiente de fugacidad de la especie i en la solución*. Si bien, se aplica usualmente a los gases, el coeficiente de fugacidad también se utiliza para líquidos; en este caso, la fracción mol y_i se sustituye por x_i. Porque la ecuación (11.29) para un gas ideal es un caso particular de la ecuación (11.46), se tiene:

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i P \tag{11.53}$$

De esta manera, la fugacidad de la especie i en una mezcla de gas ideal es igual a su presión parcial. Por otra parte, $\hat{\phi}_i^{ig} = 1$ y, para un gas ideal, $\bar{G}_i^R = 0$.

La relación para una propiedad residual fundamental

La relación de una propiedad fundamental conocida por la ecuación (11.2) se coloca en una forma alternativa a través de la identidad matemática (usada también en la sección 6.1):

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}d(nG) - \frac{nG}{RT^2}dT$$

En esta ecuación $d(nG)$ se excluye por la ecuación (11.2) y G se sustituye por su definición, $H - TS$. El resultado, después de una reducción algebraica es:

$$d\left(\frac{nG}{RT}\right) = \frac{nV}{RT}dP - \frac{nH}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i}{RT}dn_i \tag{11.54}$$

Todos los términos de la ecuación (11.54) tienen unidades de moles; además, en contraste con la ecuación (11.2), en el lado derecho aparece la entalpía en lugar de la entropía. La ecuación (11.54) es una relación general que expresa a nG/RT en función de *todas* sus variables canónicas, T, P y los números de mol, y se reduce a la ecuación (6.37) para el caso especial de 1 mol de una fase de composición constante. Las ecuaciones (6.38) y (6.39) resultan de cualquiera de dichas ecuaciones y, en tal caso, las ecuaciones para las otras propiedades termodinámicas resultan de ecuaciones que las definen de manera apropiada. El conocimiento de G/RT como una función de sus variables canónicas permite la evaluación de todas las demás propiedades termodinámicas y, por lo tanto, de manera implícita contiene la información íntegra de la propiedad. Por desgracia, no se tienen los medios experimentales para aprovechar esta característica. Sin embargo, es útil una ecuación análoga que relacione las propiedades residuales.

Ya que la ecuación (11.54) es general, es posible escribir para el caso especial de un gas ideal:

$$d\left(\frac{nG^{ig}}{RT}\right) = \frac{nV^{ig}}{RT}dP - \frac{nH^{ig}}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^{ig}}{RT}dn_i$$

En vista de las ecuaciones (6.41) y (11.50), al restar esta ecuación de la (11.54) se obtiene:

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^R}{RT}dn_i \tag{11.55}$$

La ecuación (11.55) es la *relación* de una *propiedad residual fundamental*. Su deducción a partir de la ecuación (11.2) es paralela a la deducción que, en el capítulo 6, conduce a las ecuaciones (6.10) a (6.42). De hecho, las ecuaciones (6.10) y (6.42) son casos especiales de las ecuaciones (11.2) y (11.55), válidas para 1 mol de un fluido de composición constante. Una forma alternativa de la ecuación (11.55) se obtiene a partir de la introducción del coeficiente de fugacidad conocido por la ecuación (11.51):

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \ln\hat{\phi}_i\, dn_i \tag{11.56}$$

Ecuaciones de este modo generales como la (11.55) y la (11.56) son útiles para la aplicación práctica sólo en sus formas restringidas. Al dividir en primer lugar las ecuaciones (11.55) y (11.56) entre dP, con la restricción a T y composición constantes, y después entre dT y la restricción a P y composición constantes, se obtiene:

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} \quad (11.57) \qquad \frac{H^R}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \quad (11.58)$$

Estas ecuaciones son presentaciones nuevas de las ecuaciones (6.43) y (6.44) donde se muestra de manera explícita la restricción de las derivadas a composición constante, y conducen a las ecuaciones (6.46), (6.48) y (6.49) para el cálculo de las propiedades residuales a partir de información volumétrica. Además, la ecuación (11.57) es la base para la deducción directa de la ecuación (11.35), la cual produce los coeficientes de fugacidad a partir de los de información volumétrica. Es a través de las propiedades residuales que esta clase de información experimental entra en la aplicación práctica de la termodinámica.

Además, a partir de la ecuación (11.56),

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{11.59}$$

Esta ecuación demuestra que $\ln\hat{\phi}_i$ es una propiedad parcial con respecto a G^R/RT.

Ejemplo 11.6

Desarrolle una ecuación general para el cálculo de valores del $\ln \hat{\phi}_i$ a partir de la información del factor de compresibilidad.

Solución 11.6

Para n moles de una mezcla de composición constante, la ecuación (6.49) queda:

$$\frac{nG^R}{RT} = \int_0^P (nZ - n)\frac{dP}{P}$$

De acuerdo con la ecuación (11.59) la expresión anterior es posible derivarla con respecto a n_i a T, P y n_j constantes, obteniéndose:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P \left[\frac{\partial(nZ - n)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \frac{dP}{P}$$

Puesto que $\partial(nZ)\ \partial n_i = \bar{Z}_i$ y $\partial n/\partial n_i = 1$, la anterior se reduce a:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1)\frac{dP}{P} \tag{11.60}$$

donde la integración es a temperatura y composición constantes. Dicha ecuación es la propiedad parcial análoga a la ecuación (11.35), y permite el cálculo de los valores $\hat{\phi}_i$ a partir de la información PVT.

Coeficientes de fugacidad a partir de la ecuación de estado virial

Los valores de $\hat{\phi}_i$ para la especie i de una solución se encuentran facilmente a partir de las ecuaciones de estado. La formulación más simple de la ecuación virial proporciona un ejemplo útil. Se escribe para una mezcla de gases que es exactamente igual para las especies puras:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \tag{3.38}$$

El segundo coeficiente virial B para una mezcla es una función de la temperatura y de la composición. Su dependencia *exacta* con la composición se conoce de la mecánica estadística, y hace que la ecuación virial sea superior entre las ecuaciones de estado donde es apropiada, esto es, en gases de presiones bajas a moderadas. La ecuación que da la dependencia con la composición es:

$$\boxed{B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}} \tag{11.61}$$

donde y representa las fracciones mol en una mezcla de gases. Los índices i y j identifican a la especie, y ambos cubren todas las especies presentes en la mezcla. El coeficiente virial B_{ij} caracteriza una interacción bimolecular entre la molécula i y la molécula j y, por lo tanto, $B_{ij} = B_{ji}$. La suma considera todas las posibles interacciones bimoleculares.

Para una mezcla binaria $i = 1, 2$ y $j = 1, 2$; por lo tanto, la expansión de la ecuación (11.61) da:

$$B = y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22}$$

o

$$B = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \tag{11.62}$$

En estas expresiones aparecen dos tipos de coeficientes viriales: B_{11} y B_{22}, para los cuales los subíndices consecutivos son los mismos, y B_{12}, para el que los dos subíndices son diferentes. El primer tipo es un coeficiente virial para una especie pura; el segundo es una propiedad de la mezcla, conocido como un *coeficiente cruzado*. Ambos son funciones sólo de la temperatura. Expresiones como las de las ecuaciones (11.61) y (11.62) relacionan a los coeficientes de la mezcla con los coeficientes de las especies puras y los cruzados, y se denominan *reglas de mezclado*.

La ecuación (11.62) permite la deducción de expresiones para $\ln \hat{\phi}_1$ y $\ln \hat{\phi}_2$ de una mezcla binaria de gases que obedece a la ecuación (3.38). Expresada para una mezcla de n moles, resulta:

$$nZ = n + \frac{nBP}{RT}$$

Al derivar con respecto a n_1 se obtiene:

$$\bar{Z}_1 \equiv \left[\frac{\partial(nZ)}{\partial n_1}\right]_{P,T,n_2} = 1 + \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2}$$

Cuando se sustituye $\overline{Z}_1$ en la ecuación (11.60):

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{1}{RT}\int_0^P \left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} dP = \frac{P}{RT}\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2}$$

donde la integración es elemental debido a que B no depende de la presión. Lo único que resta es la evaluación de la derivada.

La ecuación (11.62) para el segundo coeficiente virial es posible escribirla como:

$$B = y_1(1-y_2)B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2(1-y_1)B_{22}$$
$$= y_1B_{11} - y_1y_2B_{11} + 2y_1y_2B_{12} + y_2B_{22} - y_1y_2B_{22}$$

o $$B = y_1B_{11} + y_2B_{22} + y_1y_2\delta_{12} \qquad \text{con} \qquad \delta_{12} \equiv 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

Multiplicando por n y sustituyendo $y_i = n_i/n$ se tiene,

$$nB = n_1B_{11} + n_2B_{22} + \frac{n_1n_2}{n}\delta_{12}$$

Al derivar se obtiene:

$$\left[\frac{\partial(nB)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = B_{11} + \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2}\right)n_2\delta_{12}$$
$$= B_{11} + (1-y_1)y_2\delta_{12} = B_{11} + y_2^2\delta_{12}$$

Por lo tanto, $$\ln\hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12}) \tag{11.63a}$$

Similarmente $$\ln\hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12}) \tag{11.63b}$$

Las ecuaciones (11.63) se extrapolan fácilmente para su aplicación a mezclas de gases multicomponentes; la ecuación general es:[10]

$$\ln\hat{\phi}_k = \frac{P}{RT}\left[B_{kk} + \frac{1}{2}\sum_i\sum_j y_iy_j(2\delta_{ik} - \delta_{ij})\right] \tag{11.64}$$

donde los índices nominales i y j cubren a todas las especies, y

$$\delta_{ik} \equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk} \qquad \delta_{ij} \equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

con $$\delta_{ii} = 0,\ \delta_{kk} = 0,\ \text{etc.}, \qquad \text{y} \qquad \delta_{ki} = \delta_{ik},\ \text{etc.}$$

Ejemplo 11.7

Determine los coeficientes de fugacidad que se conocen por la ecuación (11.63) para el nitrógeno y el metano en una mezcla de $N_2(1)/CH_4(2)$ a 200 K y 30 bar si la mezcla contiene 40 %mol de N_2. La información de los coeficientes viriales experimentales son como sigue:

$$B_{11} = -35.2 \qquad B_{22} = -105.0 \qquad B_{12} = -59.8\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

[10] H. C. Van Ness y M. M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria*, pp. 135-140, McGraw-Hill, Nueva York, 1982.

Solución 11.7

Por definición, $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$. De donde,

$$\delta_{12} = 2(-59.8) + 35.2 + 105.0 = 20.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Sustituyendo los valores numéricos en las ecuaciones (11.63) se obtiene:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{30}{(83.14)(200)}\left[-35.2 + (0.6)^2(20.6)\right] = -0.0501$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{30}{(83.14)(200)}\left[-105.0 + (0.4)^2(20.6)\right] = -0.1835$$

De donde, $\hat{\phi}_1 = 0.9511$ y $\hat{\phi}_2 = 0.8324$

Observe que el segundo coeficiente virial de la mezcla, conocido por la ecuación (11.62), es $B = -72.14$ cm^3 mol^{-1}, y que al sustituirlo en la ecuación (3.38) se obtiene un factor de compresibilidad de la mezcla $Z = 0.870$.

11.7 CORRELACIONES GENERALIZADAS PARA EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Los métodos generalizados desarrollados en la sección 3.6 para el factor de compresibilidad Z y en la sección 6.7 para la entalpía y la entropía residuales de gases puros, ahora se aplican al coeficiente de fugacidad. La ecuación (11.35) se coloca en su forma generalizada sustituyendo las relaciones,

$$P = P_c P_r \qquad dP = P_c \, dP_r$$

Por lo tanto,

$$\ln \phi_i = \int_0^{P_r} (Z_i - 1) \frac{dP_r}{P_r} \tag{11.65}$$

donde la integración es a T_r constante. Al sustituir Z_i por la ecuación (3.57) se obtiene:

$$\ln \phi = \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r} + \omega \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}$$

donde se omite por simplicidad el subíndice i. Esta ecuación puede escribirse en una forma alternativa:

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1 \tag{11.66}$$

donde $\ln \phi^0 \equiv \int_0^{P_r} (Z^0 - 1) \frac{dP_r}{P_r}$ y $\ln \phi^1 \equiv \int_0^{P_r} Z^1 \frac{dP_r}{P_r}$

Es posible evaluar de manera numérica o gráfica las integrales en estas ecuaciones para diferentes valores de T_r y P_r, a partir de la información para Z^0 y Z^1 conocidos en las tablas E.1 a E.4 (apéndice E). Otro método, así como el adoptado por Lee y Kesler para extender su correlación a los coeficientes de fugacidad, a partir de una ecuación de estado.

La ecuación (11.66) también se puede escribir como,

$$\phi = (\phi^0)(\phi^1)^{\omega} \tag{11.67}$$

ya que se tiene la opción de proporcionar correlaciones para ϕ^0 y ϕ^1 en vez de sus logaritmos. Ésta es la opción que se hace en este caso, y las tablas E.13 a E.16 presentan valores para tales cantidades, deducidas a partir de la correlación de Lee/Kesler en función de T_r y P_r de esta manera se proporciona una correlación generalizada de tres parámetros para los coeficientes de fugacidad. Es posible usar las tablas E.13 y E.15 para ϕ^0 sólo como una correlación de dos parámetros, en la cual no se incorpora el refinamiento introducido por el factor acéntrico.

Ejemplo 11.8

De la ecuación (11.67) calcular un valor para la fugacidad del vapor de 1-butano a 200°C y 70 bar.

Solución 11.8

Éstas son las mismas condiciones conocidas en el ejemplo 6.9:

$$T_r = 1.127 \qquad P_r = 1.731 \qquad \omega = 0.191$$

Al interpolar en las tablas E.15 y E.16 para estas condiciones,

$$\phi^0 = 0.627 \qquad \text{y} \qquad \phi^1 = 1.096$$

Por lo tanto, la ecuación (11.67) da:

$$\phi = (0.627)(1.096)^{0.191} = 0.638$$

y

$$f = \phi P = (0.638)(70) = 44.7 \text{ bar}$$

Resulta una correlación generalizada útil para ln ϕ cuando es válida la forma más simple de la ecuación virial. Las ecuaciones (3.61) y (3.63) se combinan para dar:

$$Z - 1 = \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)$$

Al sustituir en la ecuación (11.65) e integrar se obtiene:

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)$$

o
$$\phi = \exp\left[\frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)\right] \tag{11.68}$$

Esta ecuación, utilizada en conjunto con las ecuaciones (3.65) y (3.66), proporciona valores confiables de ϕ para cualquier gas no polar o ligeramente polar cuando se aplica en condiciones donde Z es aproximadamente lineal con la presión. La figura 3.14 sirve de nuevo como guía de su conveniencia.

Las funciones denominadas HRB(TR,PR,OMEGA) y SRB(TR,PR,OMEGA), para la obtención de H^R/RT_c y S^R/R mediante la correlación del coeficiente virial generalizado se describen en la sección 6.7. De igual modo, se presenta en este caso una función denominada PHIB(TR,PR,OMEGA) para la obtención de ϕ:

$$\phi = \text{PHIB(TR,PR,OMEGA)}$$

Ésta combina a la ecuación (11.68) con las ecuaciones (3.65) y (3.66), como se indica en los programas de cómputo representativos que se dan en el apéndice D. Por ejemplo, el valor de ϕ para el vapor de 1-buteno bajo las condiciones del ejemplo 6.9, etapa *b*), es:

$$\text{PHIB(0.650,0.0316,0.191)} = 0.956$$

Ampliación a mezclas

La correlación generalizada apenas descrita es sólo para gases *puros*. El resto de esta sección muestra cómo es posible generalizar la ecuación virial para permitir el cálculo de los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i$ para especies en *mezclas* de gases.

La ecuación (11.64) proporciona la expresión general para el cálculo de $\ln \hat{\phi}_k$ a partir de la información de los segundos coeficientes viriales. Los valores de los coeficientes viriales para las especies puras B_{kk}, B_{ii}, etc., se encuentran a partir de la correlación generalizada representadas por las ecuaciones (3.62), (3.63), (3.65) y (3.66). Los coeficientes cruzados B_{ik}, B_{ij}, etc., se encuentran a partir de una extensión de la misma correlación. Con este propósito, la ecuación (3.63) se rescribe en la forma más general:[11]

$$\hat{B}_{ij} = B^0 + \omega_{ij} B^1 \tag{11.69a}$$

donde,
$$\hat{B}_{ij} \equiv \frac{B_{ij} P_{cij}}{RT_{cij}} \tag{11.69b}$$

y B^0 y B^1 son las mismas funciones de T_r, conocidas por las ecuaciones (3.65) y (3.66). Las reglas de combinación propuestas por Prausnitz y colaboradores para el cálculo de ω_{ij}, T_{cij} y P_{cij} son:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \tag{11.70}$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2}(1 - k_{ij}) \tag{11.71}$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}} \tag{11.72}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \tag{11.73}$$

[11] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2a ed., pp. 132 y 162, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \tag{11.74}$$

En la ecuación (11.71), k_{ij} es un parámetro de interacción empírico relacionado con un par molecular i-j específico. Cuando $i = j$ y para especies químicamente semejantes, $k_{ij} = 0$. De otra manera, k_{ij} es un número positivo pequeño que se evalúa a partir de la información *PVT* mínima o en ausencia de ella se considera igual a cero. Cuando $i = j$, todas las ecuaciones se reducen a los valores apropiados para una especie pura. Cuando $i \neq j$, estas ecuaciones definen un conjunto de parámetros de interacción que no tienen significado físico. Se conoce la temperatura reducida para cada par ij a través de $T_{rij} \equiv T/T_{cij}$. Para una mezcla, los valores de B_{ij} de la ecuación (11.69b) se sustituyen en la ecuación (11.61) para obtener el segundo coeficiente virial B de la mezcla, y en la ecuación (11.64) [ecuaciones (11.63) para un binario] para producir los valores de $\ln \hat{\phi}_i$.

La virtud básica de la correlación generalizada para los segundos coeficientes viriales que se pone a consideración en este caso es su simplicidad; en la literatura[12] aparecen correlaciones precisas, pero más complejas.

Ejemplo 11.9

Estime $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ mediante las ecuaciones (11.63) para una mezcla equimolar de metil etil cetona(l)/tolueno(2) a 50°C y 25 kPa. Asigne todos los $k_{ij} = 0$.

Solución 11.9

La información requerida es como sigue:

ij	T_{cij}/K	P_{cij}/bar	V_{cij}/cm^3 mol^{-1}	Z_{cij}	ω_{ij}
11	535.5	41.5	267.	0.249	0.323
22	591.8	41.1	316.	0.264	0.262
12	563.0	41.3	291.	0.256	0.293

donde los valores en la última columna se han calculado utilizando las ecuaciones (11.70) a (11.74). Los valores de T_{rij}, junto con B^0, B^1 y B_{ij} que se calculan para cada par ij a través de las ecuaciones (3.65), (3.66) y (11.69), son como sigue:

ij	T_{rij}	B^0	B^1	B_{ij}/cm^3 mol^{-1}
11	0.603	−0.865	−1.300	−1 387.
22	0.546	−1.028	−2.045	−1 860.
12	0.574	−0.943	−1.632	−1 611.

---

[12] C. Tsonopoulos, *AIChE J.*, vol. 20, pp. 263-272, 1974, vol. 21, pp. 827-829, 1975, vol. 24, pp. 1112-1115, 1978; C. Tsonopoulos, *Adv. in Chemistry Series 182*, pp. 143-162, 1979; J. G. Hayden y J. P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 14, pp. 209-216, 1975; D. W. McCann y R. P. Danner, *Ibid.*, vol. 23, pp. 529-533, 1984; J. A. Abusleme y J. H. Vera, *AIChE J.*, vol. 35, pp. 481-489, 1989.

Calculando δ_{12} de acuerdo con su definición se tiene:

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} = (2)(-1\,611) + 1\,387 + 1\,860 = 25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Por lo tanto las ecuaciones (11.63) quedan:

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT}(B_{11} + y_2^2\delta_{12}) = \frac{25}{(8\,314)(323.15)}[-1\,387 + (0.5)^2(25)] = -0.0128$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT}(B_{22} + y_1^2\delta_{12}) = \frac{25}{(8\,314)(323.15)}[-1\,860 + (0.5)^2(25)] = -0.0172$$

De donde, $\hat{\phi}_1 = 0.987$ y $\hat{\phi}_2 = 0.983$

Estos resultados son representativos de los valores que se obtienen para fases de vapor en condiciones típicas de equilibrio vapor/líquido a baja presión.

11.8 EL MODELO DE SOLUCIÓN IDEAL

El potencial químico conocido por el modelo de una mezcla de gas ideal,

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = G_i^{ig}(T, P) + RT \ln y_i \tag{11.24}$$

contiene un término al final que proporciona la dependencia con la composición más simple posible; de hecho, podría servir de manera razonable para líquidos y gases densos. Sin embargo, el comportamiento como especie pura que involucra el término $G_i^{ig}(T, P)$ únicamente es realista para gases ideales. Por lo tanto, una ampliación natural de la ecuación (11.24) se consigue sustituyendo $G_i^{ig}(T, P)$ por $G_i(T, P)$, que es la energía de Gibbs de la especie pura i en su *estado físico real* como gas, líquido o incluso sólido. De esta manera se **define** una solución *ideal* como aquella para la cual:

$$\boxed{\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i(T, P) + RT \ln x_i} \tag{11.75}$$

donde el superíndice *id* simboliza una propiedad de solución ideal. En este caso, la fracción molar se representa por x_i para revelar el hecho de que es más frecuente su aplicación en líquidos. Sin embargo, una consecuencia de esta definición es que una mezcla de gas ideal es un caso especial, sobre todo, una solución ideal compuesta por gases ideales, para la cual x_i de la ecuación (11.75) se sustituye por y_i.

Todas las demás propiedades termodinámicas para una solución ideal son deducidas a partir de la ecuación (11.75). El volumen parcial resulta de la derivada con respecto a la presión a temperatura y composición constantes, de acuerdo con la ecuación (11.18):

$$\bar{V}_i^{id} = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,x} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T$$

Por la ecuación (11.4) $(\partial G_i/\partial P)_T = V_i$; de donde,

$$\boxed{\bar{V}_i^{id} = V_i} \tag{11.76}$$

De modo similar, como consecuencia de la ecuación (11.19),

$$\bar{S}_i^{id} = -\left(\frac{\partial \bar{G}_i^{id}}{\partial T}\right)_{P,x} = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_P - R \ln x_i$$

Por la ecuación (11.5),

$$\boxed{\bar{S}_i^{id} = S_i - R \ln x_i} \qquad (11.77)$$

Porque $\bar{H}_i^{id} = \bar{G}_i^{id} + T\bar{S}_i^{id}$, al sustituir las ecuaciones (11.75) y (11.77) se obtiene:

$$\bar{H}_i^{id} = G_i + RT \ln x_i + TS_i - RT \ln x_i$$

o

$$\boxed{\bar{H}_i^{id} = H_i} \qquad (11.78)$$

La relación de sumabilidad, ecuación (11.11), aplicada al caso particular de una solución ideal se escribe como:

$$M^{id} = \sum_i x_i \bar{M}_i^{id}$$

Cuando se utilizan las ecuaciones (11.75) a la (11.78) se obtiene:

$$G^{id} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.79)$$

$$S^{id} = \sum_i x_i S_i - R \sum_i x_i \ln x_i \qquad (11.80)$$

$$V^{id} = \sum_i x_i V_i \qquad (11.81)$$

$$H^{id} = \sum_i x_i H_i \qquad (11.82)$$

Si en el ejemplo 11.3 se hubiera supuesto como ideal la solución formada por el mezclado de metanol(1) y agua(2), el volumen final sería conocido por la ecuación (11.81), y la relación V en función de x_i sería una línea recta que conecta los volúmenes de las especies puras, V_2 en $x_1 = 0$ y V_1 en $x_1 = 1$. Para el cálculo específico en $x_1 = 0.3$, el uso de V_1 y V_2 en lugar de los volúmenes parciales produce:

$$V_1^t = 983 \qquad V_2^t = 1\,017 \text{ cm}^3$$

Ambos valores son aproximadamente 3.4% menores.

La regla de Lewis/Randall

La fugacidad de una especie en una solución ideal depende de la composición en una forma particularmente simple. Recordando las ecuaciones (11.46) y (11.31):

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \qquad (11.46)$$

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \qquad (11.31)$$

Restando ambas expresiones se produce la ecuación *general*:

$$\mu_i = G_i + RT \ln(\hat{f}_i / f_i)$$

Para el caso particular de una solución ideal,

$$\mu_i^{id} \equiv \bar{G}_i^{id} = G_i + RT \ln(\hat{f}_i^{id} / f_i)$$

En comparación con la ecuación (11.75) proporciona:

$$\boxed{\hat{f}_i^{id} = x_i f_i} \tag{11.83}$$

Esta ecuación, conocida como *regla de Lewis/Randall*, se aplica a cada especie en una solución ideal para cualquier condición de temperatura, presión y composición. Dicha ecuación muestra que la fugacidad de cada especie en una solución ideal es proporcional a su fracción mol; la constante de proporcionalidad es la fugacidad de la especie *pura i* en el mismo estado físico que la solución y a las mismas T y P. Al dividir ambos lados de la ecuación (11.83) entre Px_i y sustituyendo $\hat{f}\phi_i^{id}$ por $\hat{f}_i^{id}/x_iP$ [ecuación (11.52)] y de ϕ_i para f_i/P [la ecuación (11.34)] proporciona una forma alternativa:

$$\hat{\phi}_i^{id} = \phi_i \tag{11.84}$$

De esta manera, el coeficiente de fugacidad de la especie i en una solución ideal es igual al coeficiente de fugacidad de la especie *pura i* en el mismo estado físico que la solución y a las mismas T y P. Porque la ley de Raoult se apoya en la suposición de comportamiento como solución ideal en la fase líquida, los mismos sistemas que obedecen la ley de Raoult forman soluciones ideales. Es conveniente recordar que las fases formadas por líquidos cuyas moléculas tienen tamaños similares y son de naturaleza química similar, se aproximan a soluciones ideales. Mezclas de isómeros se ajustan fielmente a estas condiciones. También son ejemplos, mezclas de especies adyacentes de una serie homóloga.

11.9 PROPIEDADES DE EXCESO

La energía de Gibbs residual y el coeficiente de fugacidad están directamente relacionados con la información PVT experimental a través de las ecuaciones (6.49), (11.35) y (11.60). Cuando tal información es posible correlacionarla de manera adecuada por medio de las ecuaciones de estado, la información de la propiedad termodinámica es proporcionada por las propiedades residuales. En efecto, si fuera posible tratar adecuadamente todos los fluidos a través de las ecuaciones de estado, serían suficientes las relaciones presentadas hasta el momento para la propiedad termodinámica. Sin embargo, las soluciones *líquidas* con frecuencia se abordan a través de propiedades que miden sus desviaciones, no desde el comportamiento de gas ideal sino de su comportamiento como solución ideal. En estos términos, el formalismo matemático de las propiedades *de exceso* es análogo al de las propiedades residuales.

Si M representa el valor molar (o por unidad de masa) de cualquier propiedad termodinámica extensiva (por ejemplo, V, U, H, S, G, etc.), por lo tanto una propiedad de exceso M^E se **define** como la diferencia entre el valor real de la propiedad de una solución y el valor que tendría como solución ideal a las mismas temperatura, presión y composición. Así,

$$\boxed{M^E \equiv M - M^{id}} \tag{11.85}$$

Por ejemplo,

$$G^E \equiv G - G^{id} \qquad H^E \equiv H - H^{id} \qquad S^E \equiv S - S^{id}$$

Por otra parte,

$$G^E = H^E - TS^E \tag{11.86}$$

lo cual surge de las ecuaciones (11.85) y (6.3), que es la definición de G.

La definición de M^E es análoga a la de una propiedad residual, tal y como la da la ecuación (6.41). En efecto, las propiedades de exceso tienen una relación simple con las propiedades residuales, la cual se obtiene restando la ecuación (6.41) de la (11.85):

$$M^E - M^R = -(M^{id} - M^{ig})$$

Como se indicó con anterioridad, una mezcla de gas ideal es una solución ideal de gases ideales. Por lo tanto las ecuaciones (11.79) a la (11.82) se convierten en expresiones para M^{ig} cuando M_i es sustituida por M_i^{ig}. De esta manera, la ecuación (11.82) se convierte en la ecuacion (11.25), la ecuación (11.80) se convierte en la (11.26), y la ecuación (11.79) se convierte en la (11.27), respectivamente. Los dos conjuntos de ecuaciones, para M^{id} y M^{ig}, por lo tanto proporcionan una relación general para la diferencia:

$$M^{id} - M^{ig} = \sum_i x_i M_i - \sum_i x_i M_i^{ig} = \sum_i x_i M_i^R$$

en donde se han cancelado los términos logarítmicos de la sumatoria. La expresión anterior conduce inmediatamente a:

$$M^E = M^R - \sum_i x_i M_i^R \tag{11.87}$$

Observe que las propiedades de exceso carecen de significado para una especie pura, mientras que las propiedades residuales existen tanto para las especies puras como para las mezclas.

La relación de propiedad parcial análoga a la ecuación (11.49) es:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{id} \tag{11.88}$$

donde $\bar{M}_i^E$ es una propiedad de exceso parcial. La relación de una propiedad de exceso fundamental se deduce exactamente de igual manera que la relación de una propiedad residual fundamental, que conduce a resultados análogos. La ecuación (11.54), escrita para el caso especial de una solución ideal, se resta de la misma ecuación (11.54) original, para obtenerse:

$$\boxed{d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT}dP - \frac{nH^E}{RT^2}dT + \sum_i \frac{\bar{G}_i^E}{RT}dn_i} \tag{11.89}$$

Ésta es la *relación de una propiedad de exceso fundamental*, y es análoga a la ecuación (11.55), que es la relación de una propiedad residual fundamental.

La analogía exacta que hay entre las propiedades M, las propiedades residuales M^R y las propiedades de exceso M^E se indica en la tabla 11.1. Todas las ecuaciones que aparecen son relaciones de una propiedad básica, aunque antes sólo se demostraron en forma explícita las ecuaciones (11.4) y (11.5).

Tabla 11.1: Resumen de ecuaciones para la energía de Gibbs y propiedades relacionadas

M en relación con G	M^R en relación con G^R	M^E en relación con G^E
$V = (\partial G/\partial P)_{T,x}$ (11.4)	$V^R = (\partial G^R/\partial P)_{T,x}$	$V^E = (\partial G^E/\partial P)_{T,x}$
$S = -(\partial G/\partial T)_{P,x}$ (11.5)	$S^R = -(\partial G^R/\partial T)_{P,x}$	$S^E = -(\partial G^E/\partial T)_{P,x}$
$H = G + TS$ $= G - T(\partial G/\partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T}\right]_{P,x}$	$H^R = G^R + TS^R$ $= G^R - T(\partial G^R/\partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T}\right]_{P,x}$	$H^E = G^E + TS^E$ $= G^E - T(\partial G^E/\partial T)_{P,x}$ $= -RT^2 \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x}$
$C_P = (\partial H/\partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G/\partial T^2)_{P,x}$	$C_P^R = (\partial H^R/\partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^R/\partial T^2)_{P,x}$	$C_P^E = (\partial H^E/\partial T)_{P,x}$ $= -T(\partial^2 G^E/\partial T^2)_{P,x}$

Ejemplo 11.10

a) Si C_P^E es una constante independiente de T, encuentre expresiones para G^E, S^E y H^E como funciones de T.

b) A partir de las ecuaciones desarrolladas en el inciso a), localice valores para G^E, S^E y H^E para una solución equimolar de benceno(l)/n-hexano(2) a 323.15 K, conociendo los valores de la propiedad de excesos siguientes para una solución equimolar a 298.15 K:

$$C_P^E = -2.86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \qquad H^E = 897.9 \text{ J mol}^{-1} \qquad G^E = 384.5 \text{ J mol}^{-1}$$

Solución 11.10

a) Sea $C_P^E = a$, donde a es una constante. De la última columna de la tabla 11.1:

$$C_P^E = -T\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial T^2}\right)_{P,x} \qquad \text{de donde} \qquad \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial T^2}\right)_{P,x} = -\frac{a}{T}$$

Al integrar se obtiene:

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x} = -a \ln T + b$$

donde b es una constante de integración. Una segunda integración da:

$$G^E = -a(T \ln T - T) + bT + c \qquad (A)$$

donde c es otra constante de integración. Con, $S^E = -(\partial G^E/\partial T)_{P,x}$ (tabla 11.1),

$$S^E = a \ln T - b \qquad (B)$$

Porque $H^E = G^E + TS^E$, al combinar las ecuaciones (A) y (B) produce:

$$H^E = aT + c \qquad (C)$$

b) Digamos que $C_{P_0}^E$, H_0^E y G_0^E representan los valores conocidos a temperatura $T_0 = 298.15$ K. Como C_P^E es constante, por lo tanto $a = C_{P_0}^E = -2.86$.

Por la ecuación (A), $$c = H_0^E - aT_0 = 1\,750.6$$

Por la ecuación (C), $$b = \frac{G_0^E + a(T_0 \ln T_0 - T_0) - c}{T_0} = -18.0171$$

Sustituyendo los valores conocidos en las ecuaciones (A), (B) y (C) para $T = 323.15$ se obtiene:

$$G^E = 344.4 \text{ J mol}^{-1} \qquad S^E = 1.492 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \qquad H^E = 826.4 \text{ J mol}^{-1}$$

La energía de Gibbs de exceso y el coeficiente de actividad

La energía de Gibbs de exceso es de particular interés. La ecuación (11.46) es posible rescribirla:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

De acuerdo con la ecuación (11.83) para una solución ideal, ésta queda:

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i$$

Restando,

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

El lado izquierdo de esta ecuación es la energía de Gibbs de exceso parcial $\bar{G}_i^E$; la relación adimensional $\hat{f}_i / x_i f_i$ que aparece en el lado derecho es el *coeficiente de actividad* de la especie i de la solución, y su símbolo es γ_i. Así, por **definición**,

$$\boxed{\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}} \qquad (11.90)$$

De donde,

$$\boxed{\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i} \qquad (11.91)$$

Estas ecuaciones establecen un fundamento termodinámico para el coeficiente de actividad, el cual aparece en la sección 10.5 como un factor introducido en la ley de Raoult para tomar en cuenta las características no ideales de la fase líquida. Si se compara con la ecuación (11.51) se observa que la ecuación (11.91) relaciona γ_i con $\bar{G}_i^E$, exactamente como la ecuación (11.51) relaciona $\hat{\phi}_i$ con $\bar{G}_i^R$. Para una solución ideal, $\bar{G}_i^E = 0$ y, en consecuencia, $\gamma_i = 1$.

Una relación adicional de interés resulta de combinar la ecuación (11.91) con la (11.88) escrita para la energía de Gibbs de exceso:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$$

Al sustituir el último término por la ecuación (11.75) y reacomodando se tiene:

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \qquad (11.92)$$

Esta ecuación se podría utilizar, de hecho, como una definición alterna del coeficiente de actividad.

El desarrollo conceptual que lleva a la ecuación (11.92) es evidente en el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mu_i^{ig} = G_i^{ig} + RT \ln y_i \qquad (11.24)$$

$$\mu_i^{id} = G_i + RT \ln x_i \qquad (11.75)$$

$$\mu_i = G_i + RT \ln \gamma_i x_i \qquad (11.92)$$

La primera de estas ecuaciones indica el significado del modelo de mezcla de gas ideal. La segunda ecuación, que corresponde al modelo de solución ideal, mantiene el término dependiente de la composición, pero incluye un término de especie pura físicamente real. La tercera ecuación, a través de un coeficiente de actividad que depende de la composición, tiene la capacidad de representar por completo el comportamiento real de las soluciones.

Relaciones de la propiedad de exceso

Una formulación alternativa para la ecuación (11.89) se consigue introduciendo el coeficiente de actividad en la ecuación (11.91):

$$d\left(\frac{nG^E}{RT}\right) = \frac{nV^E}{RT}dP - \frac{nH^E}{RT^2}dT + \sum_i \ln\gamma_i\, dn_i \tag{11.93}$$

La generalidad que tienen estas ecuaciones impide su aplicación práctica de manera directa. En su lugar, se utilizan formulaciones restringidas que se escriben por simple inspección en la siguiente forma:

$$\frac{V^E}{RT} = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} \tag{11.94}$$

$$\frac{H^E}{RT} = -T\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} \tag{11.95}$$

$$\ln\gamma_i = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i}\right]_{P,T,n_j} \tag{11.96}$$

Las ecuaciones (11.93) a (11.96) son análogas de las ecuaciones para propiedades residuales, (11.56) a la (11.59). Mientras que la relación de una propiedad *residual* fundamental tiene utilidad a partir de su relación directa con información experimentale PVT y con las ecuaciones de estado, la relación de una propiedad de *exceso* fundamental es útil porque V^E, H^E y γ_i son experimentalmente accesibles. Los coeficientes de actividad se encuentran a partir de la información de equilibrio vapor/líquido, y los valores V^E y H^E resultan de experimentos mezclado. Estos temas serán tratados en el siguiente capítulo.

La ecuación (11.96) demuestra que ln γ_i es una propiedad parcial con respecto a G^E/RT, y es análoga a la ecuación (11.59), la cual contiene la misma relación del ln $\hat{\phi}_i$ con respecto a G^R/RT. La propiedad parcial análoga a las ecuaciones (11.94) y (11.95) son:

$$\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \tag{11.97}$$

$$\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \tag{11.98}$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo del efecto de la presión y la temperatura en el coeficiente de actividad.

Las siguientes formulaciones de las ecuaciones de sumabilidad y de Gibbs/Duhem son consecuencia de que ln γ_i es una propiedad parcial con respecto a G^E / RT:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln\gamma_i \tag{11.99}$$

$$\sum_i x_i d\ln\gamma_i = 0 \quad (P \text{ y } T \text{ constantes}) \tag{11.100}$$

Estas ecuaciones tienen aplicaciones importantes en la termodinámica del equilibrio de fase.

Las ecuaciones (11.94) y (11.95) permiten el cálculo directo de los efectos de la presión y la temperatura en la energía de Gibbs de exceso. Por ejemplo, una mezcla equimolar de benceno y ciclohexano a 25°C

y 1 bar tiene un volumen de exceso de casi 0.65 $cm^3\ mol^{-1}$ y una entalpía de exceso de aproximadamente 800 J mol^{-1}. Así, en estas condiciones,

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial P}\right]_{T,x} = \frac{0.65}{(83.14)(298.15)} = 2.62 \times 10^{-5}\ \text{bar}^{-1}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T}\right]_{P,x} = \frac{-800}{(8.314)(298.15)^2} = -1.08 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$$

La observación más impactante acerca de dichos resultados es que se requiere de un cambio de presión de más de 40 bar para tener un efecto en la energía de Gibbs de exceso equivalente a la de un cambio en temperatura de 1 K. Cálculos similares apoyados en las ecuaciones (11.97) y (11.98) producen resultados parecidos. Lo anterior es la causa por la que en los líquidos a bajas presiones por lo general se ignora el efecto de la presión sobre la energía de Gibbs de exceso y en los coeficientes de actividad.

De la misma forma que la relación de una propiedad fundamental conocida por la ecuación (11.54) proporciona información completa de la propiedad a partir de una ecuación de estado canónica que expresa a G/RT como una función de T, P y de la composición, también la relación de propiedad residual fundamental, ecuación (11.55) u (11.56), proporciona información completa de una propiedad residual a partir de una ecuación de estado *PVT*, de la información *PVT* o de las correlaciones *PVT* generalizadas. Sin embargo, para tener información completa de una *propiedad* es necesario agregar a la información *PVT* las capacidades caloríficas en el estado de gas ideal de las especies que componen el sistema. En completa analogía, la relación de la propiedad de *exceso* fundamental, ecuación (11.89) u (11.93), ofrece información completa de la propiedad de *exceso*, conocida una ecuación para G^E/RT en función de sus variables canónicas, T, P y composición. No obstante, esta formulación proporciona la información de la propiedad en forma menos completa que la de la formulación de la propiedad residual, porque nada aporta con respecto a las propiedades de las especies químicas puras.

La naturaleza de las propiedades de exceso

Las peculiaridades del comportamiento de una mezcla líquida se revelan de manera clara en las propiedades de exceso. en donde G^E, H^E y S^E son de especial interés. La energía de Gibbs de exceso se origina de manera experimental a partir de la información de equilibrio vapor/líquido, y H^E se determina mediante experimentos de mezclado (capítulo 12). La entropía de exceso no se mide directamente, pero se encuentra a partir de la ecuación (11.86), escrita como:

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T}$$

Con frecuencia, las propiedades de exceso dependen en gran medida de la temperatura, pero a temperaturas normales no tienen mucha influencia de la presión. Su dependencia con la composición se ilustra en la figura 11.4 para seis mezclas líquidas binarias a 50°C y, aproximadamente a presión atmosférica. Para ser consistentes con la ecuación (11.86), se muestra el producto TS^E en lugar de S^E. A pesar de que los sistemas exhiben comportamientos diferentes, tienen características comunes:

1. Cuando cualquier especia se aproxima a la pureza todas las propiedades de exceso se hacen cero.
2. Aunque G^E en función de x_1 tiene aproximadamente forma parabólica, tanto H^E como TS^E exhiben sus propias dependencias con la composición.
3. Cuando una propiedad de exceso M^E tiene sólo un signo (como G^E en los seis casos), el valor extremo de M^E (máximo o mínimo) ocurre con frecuencia cerca de la composición equimolar.

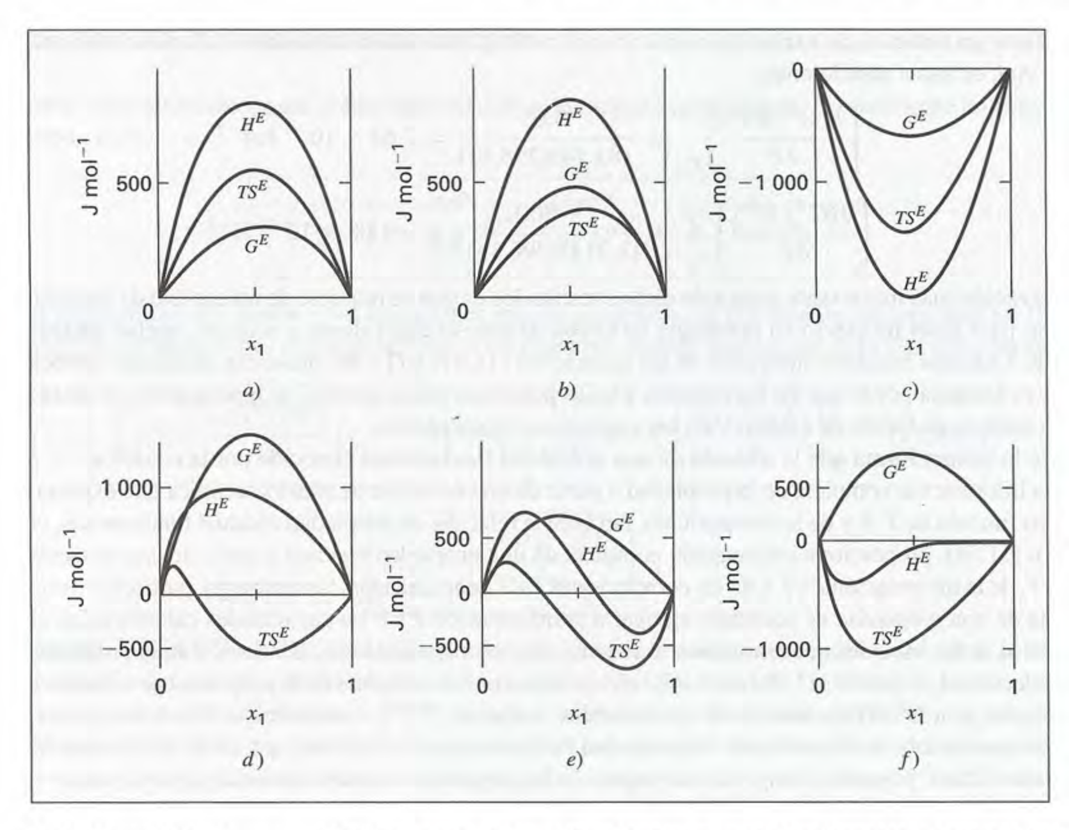


Figura 11.4: Propiedades de exceso a 50 ºC para seis sistemas líquidos binarios: *a*) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); *b*) acetona(1)/metanol(2); *c*) acetona(1)/cloroformo(2); *d*) etanol(1)/*n*-heptano(2); *e*) etanol(1)/cloroformo(2); *f*) etanol(1)/agua(2).

La característica 1 es una consecuencia de la definición de una propiedad de exceso, ecuación (11.85); cuando cualesquiera de las x_i tienda a uno, M y M^{id} tienden a M_i, la propiedad correspondiente a la especie pura i. Las características 2 y 3 son generalizaciones apoyadas en la observación, pero admiten excepciones (note, por ejemplo, el comportamiento de H^E para el sistema etanol/agua).

La sección 16.6 proporciona un análisis detallado del comportamiento de las propiedades de exceso.

PROBLEMAS

11.1. ¿Cuál es el cambio en la entropía cuando 0.7 m^3 de CO_2 y 0.3 m^3 de N_2, cada uno a 1 bar y 25°C se combinan para formar una mezcla de gas en las mismas condiciones? Suponga gases ideales.

11.2. Un recipiente, dividido en dos partes por un separador, contiene 4 moles de gas nitrógeno a 75°C y 30 bar en un lado, y 2.5 moles de gas argón a 130°C y 20 bar en el otro. Si el separador se elimina y

los gases se mezclan en forma adiabática y completa, ¿cuál es el cambio en la entropía? Suponga que el nitrógeno y el argón son gases ideales con $C_V = (5/2)R$ y $C_V = (3/2)R$, respectivamente.

11.3. Una corriente de nitrógeno que circula con una relación de 2 kg s^{-1}, y otra de hidrógeno que circula con una relación de 0.5 kg s^{-1} se mezclan de manera adiabática en un proceso de flujo uniforme. Si los gases se suponen ideales, ¿cuál es la rapidez con la que aumenta la entropía como resultado del proceso?

11.4. ¿Cuál es el trabajo ideal que se requiere para separar una mezcla equimolar de metano y etano a 175°C y 3 bar en un proceso de flujo uniforme en dos corrientes de gases puros a 35°C y 1 bar si $T_\sigma = 300$ K?

11.5. ¿Cuál es el trabajo requerido para separar aire (21 %mol de oxígeno y 79 %mol de nitrógeno) a 25°C y 1 bar en proceso de flujo uniforme en dos corrientes de producto, oxígeno y nitrógeno puros, también a 25°C y 1 bar, si la eficiencia termodinámica del proceso es 5% y si $T_\sigma = 300$ K?

11.6. ¿Cuál es la temperatura molar parcial? ¿Cuál es la presión molar parcial? Exprese los resultados con respecto a la T y P de la mezcla.

11.7. Demuestre que:

a) La "masa molar parcial" de una especie en solución es igual a su masa molar.

b) Una propiedad *específica* parcial de una especie en solución se obtiene al dividir la propiedad *molar* parcial entre la masa molar de la especie.

11.8. Si la densidad molar de una mezcla binaria se conoce por la expresión empírica:

$$\rho = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2$$

encuentre las expresiones correspondientes para $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$.

11.9. Para una solución ternaria a T y P constantes, la dependencia con la composición de la propiedad molar M se conoce por:

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + x_1 x_2 x_3 C$$

donde M_1, M_2 y M_3 son los valores de M para las especies puras 1, 2 y 3, mientras que C es un parámetro independiente de la composición. Establezca expresiones para $\bar{M}_1$, $\bar{M}_2$ y $\bar{M}_3$ aplicando la ecuación (11.7). Como una comprobación parcial de sus resultados, verifique que satisfacen la relación de sumabilidad, ecuación (11.11). Para esta ecuación de correlación, ¿cuáles son los $\bar{M}_i$ a dilución infinita?

11.10. Una *presión de componente puro* p_i para la especie i en una mezcla de gases se define como la presión que la especie i ejercería si ella sola ocupara el volumen de la mezcla. De esta manera,

$$p_i \equiv \frac{y_i Z_i RT}{V}$$

donde y_i es la fracción molar de la especie i en la mezcla de gases, Z_i se calcula para p_i y T, y V es el volumen molar de la mezcla de gases. Observe que, de acuerdo con esta definición, p_i no es una presión parcial y_iP, excepto para un gas ideal. La ley de Dalton de la suma de presiones establece que la presión total ejercida por una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones de las componentes puras de sus especies constitutivas: $P = \sum_i p_i$. Demuestre que la ley de Dalton implica que $Z = \sum_i y_iZ_i$, donde Z_i es el factor de compresibilidad de la especie pura i evaluada a la temperatura de mezcla pero a su presión de componente puro.

11.11. Si para una solución binaria se empieza con una expresión para M (o M^R o M^E) en función de x_1 y se aplican las ecuaciones (11.15) y (11.16) para encontrar $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ (o $\bar{M}_1^R$ y $\bar{M}_2^R$ o $\bar{M}_1^E$ y $\bar{M}_2^E$) y después se combinan estas expresiones a través de la ecuación (11.11), se regenera la expresión inicial para M. Por otra parte, si se empieza con expresiones para $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$, se combinan de acuerdo con la ecuación (11.11) y en tal caso se aplican las ecuaciones (11.15) y (11.16), las expresiones iniciales para $\bar{M}_1$ y $\bar{M}_2$ se regeneran sólo si las expresiones iniciales para estas cantidades reúnen una condición determinada. ¿Cuál es esta condición?

11.12. Con referencia al ejemplo 11.4,

a) Aplique la ecuación (11.7) a la ecuación (*A*) para verificar las ecuaciones (*B*) y (*C*).
b) Demuestre que las ecuaciones (*B*) y (*C*) se combinan de acuerdo con la ecuación (11.11) para regenerar la ecuación (*A*).
c) Pruebe que las ecuaciones (*B*) y (*C*) satisfacen la ecuación de Gibbs/Duhem, ecuación (11.14).
d) Justifique que a T y P constantes,

$$(d\bar{H}_1/dx_1)_{x_1=1} = (d\bar{H}_2/dx_1)_{x_1=0} = 0$$

e) Grafique, en función de x_1, los valores de H, $\bar{H}_1$ y $\bar{H}_2$, utilizando las ecuaciones (*A*), (*B*) y (*C*). Marque los puntos H_1, H_2, $\bar{H}_1^\infty$ y $\bar{H}_2^\infty$ e indique sus valores.

11.13. El volumen molar ($cm^3\ mol^{-1}$) de una mezcla binaria líquida a T y P se conocen por:

$$V = 120x_1 + 70x_2 + (15x_1 + 8x_2)x_1x_2$$

a) Encuentre expresiones para los volúmenes molares parciales de las especies 1 y 2 para T y P.
b) Compruebe que cuando estas expresiones se combinan de acuerdo con la ecuación (11.11), se recupera la ecuación conocida para V.
c) Demuestre que estas expresiones satisfacen la ecuación de Gibbs/Duhem, ecuación (11.14).
d) Ilustre que $(d\bar{V}_1/dx_1)_{x_1=1} = (d\bar{V}_2/dx_1)_{x_1=0} = 0$.
e) Grafique, en función de x_1, los valores de V, $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ calculados a partir de la ecuación conocida para V y de las ecuaciones desarrolladas en *a*). Marque los puntos V_1, V_2, $\bar{V}_1^\infty$ y $\bar{V}_2^\infty$ y muestre sus valores.

11.14. Para una solución líquida binaria particular a T y P constantes, las entalpías molares de las mezclas se representan por la ecuación:

$$H = x_1(a_1 + b_1x_1) + x_2(a_2 + b_2x_2)$$

donde las a_i y las b_i son constantes. Puesto que la ecuación tiene la forma de la ecuación (11.11), quizá se cumpla $\bar{H}_i = a_i + b_ix_i$. Demuestre si esto es cierto.

11.15. De forma análoga a la propiedad parcial convencional $\bar{M}_i$ es posible definir una propiedad parcial $\widetilde{M}_i$ a T y V constantes:

$$\widetilde{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right]_{T,V,n_j}$$

Muestre que $\widetilde{M}_i$ y $\bar{M}_i$ se encuentran relacionados por la ecuación:

$$\widetilde{M}_i = \bar{M}_i + (V - \bar{V}_i)\left(\frac{\partial M}{\partial V}\right)_{T,x}$$

Demuestre que $\widetilde{M}_i$ satisface la relación de sumabilidad $M = \sum_i x_i \widetilde{M}_i$.

11.16. A partir de la información siguiente para el factor de compresibilidad de CO_2 a 150°C elabore gráficas de la fugacidad y del coeficiente de fugacidad del CO_2 en función de P para presiones hasta de 500 bar. Compare sus resultados con los que se obtengan a partir de la correlación generalizada representada por la ecuación (11.68).

P/bar	Z	P/bar	Z
10	0.985	100	0.869
20	0.970	200	0.765
40	0.942	300	0.762
60	0.913	400	0.824
80	0.885	500	0.910

11.17. Para el SO_2 a 600 K y 300 bar, establezca aproximaciones convenientes de la fugacidad y de G^R/RT.

11.18. Calcule la fugacidad de isobutileno como un gas:

a) A 280°C y 20 bar; *b*) A 280°C y 100 bar.

11.19. Calcule la fugacidad de uno de los siguientes:

a) Ciclopentano a 110°C y 275 bar. A 110°C la presión de vapor del ciclopentano es 5.267 bar.
b) 1-buteno a 120°C y 34 bar. A 120°C la presión de vapor del 1-buteno es 25.83 bar.

11.20. Justifique las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^R}{RT} \qquad \left(\frac{\partial \ln \hat{\phi}_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^R}{RT^2}$$

$$\frac{G^R}{RT} = \sum_i x_i \ln \hat{\phi}_i \qquad \sum_i x_i \, d\ln \hat{\phi}_i = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

11.21. A partir de la información de las tablas de vapor, establezca una adecuada aproximación para f/f^{sat} para el agua líquida a 150°C y 150 bar, donde f^{sat} es la fugacidad del líquido saturado a 150°C.

11.22. Para los siguientes incisos, establezca la relación de la fugacidad entre el estado final y el estado inicial para vapor que experimenta un cambio isotérmico de estado:

a) De 9 000 kPa y 400°C a 300 kPa.
b) De 1 000(psia) y 800(°F) a 50(psia).

11.23. Calcule la fugacidad de uno de los siguientes líquidos en su temperatura del punto de ebullición normal y 200 bar:

a) *n*-pentano; *b*) isobutileno; *c*) 1-buteno

11.24. Suponga que la ecuación (11.68) es válida para la fase vapor y que el volumen molar del líquido saturado se da por la ecuación (3.72), y grafique f y ϕ en función de P para uno de los siguientes casos:

a) Cloroformo a 200°C para el intervalo de presiones de 0 a 40 bar. A 200°C la presión de vapor del cloroformo es 22.27 bar.
b) Isobutano a 40°C para el intervalo de presiones de 0 a 10 bar. A 40°C la presión de vapor del isobutano es 5.28 bar.

11.25. Para el sistema etileno(1)/propileno(2) como gas, calcule $\hat{f}_1, \hat{f}_2$, $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ a $t = 150$°C, $P = 30$ bar y $y_1 = 0.35$:

a) Aplicando las ecuaciones (11.63).
b) Suponiendo que la mezcla es una solución ideal.

11.26. Fundamente la expresión siguiente, que es válida a presiones suficientemente bajas, para estimar el coeficiente de fugacidad: $\ln \phi \approx Z - 1$.

11.27. Para el sistema metano(1)/etano(2)/propano(3) como gas, calcule $\hat{f}_1$, $\hat{f}_2$, $\hat{f}_3$, $\hat{\phi}_1$, $\hat{\phi}_2$ y $\hat{\phi}_3$ a $t = 100$°C, $P = 35$ bar, $y_1 = 0.21$ y $y_2 = 0.43$:

a) Utilizando la ecuación (11.64).
b) Suponiendo que la mezcla es una solución ideal.

11.28. La energía de Gibbs de exceso de una mezcla líquida binaria a T y P se da por:

$$G^E/RT = (-2.6x_1 - 1.8x_2)x_1x_2$$

a) Encuentre expresiones para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ a T y P.
b) Compruebe que cuando estas expresiones se combinan según la ecuación (11.99), se recupera la ecuación conocida para G^E/RT.
c) Justifique que estas expresiones satisfacen la ecuación de Gibbs/Duhem, ecuación (11.100).
d) Demuestre que $(d \ln \gamma_1/dx_1)_{x_1=1} = (d \ln \gamma_2/dx_1)_{x_1=0} = 0$.
e) Trace las gráficas para G^E/RT, $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ calculadas por la ecuación conocida para G^E/RT y por las ecuaciones desarrolladas en *a*) como función de x_1. Marque los puntos $\ln \gamma_1^\infty$ y $\ln \gamma_2^\infty$ e indique sus valores.

11.29. Demuestre que $\gamma_i = \hat{\phi}_i / \phi_i$.

11.30. Los valores siguientes son de G^E/J mol^{-1}, H^E/J mol^{-1} y C_P^E/J mol^{-1} K^{-1} para algunas mezclas líquidas binarias equimolares a 298.15 K. Calcule los valores de G^E, H^E y S^E a 328.15 K para una de las mezclas equimolares por los dos procedimientos siguientes: 1) Use toda la información; 2) Suponga que $C_P^E = 0$. Compare y analice sus resultados para los dos procedimientos.

a) Acetona/cloroformo: $G^E = -622$, $H^E = -1\,920$, $C_P^E = 4.2$.
b) Acetona/*n*-hexano: $G^E = 1\,095$, $H^E = 1\,595$, $C_P^E = 3.3$.
c) Benceno/isooctano: $G^E = 407$, $H^E = 984$, $C_P^E = -2.7$.
d) Cloroformo/etanol: $G^E = 632$, $H^E = -208$, $C_P^E = 23.0$.
e) Etanol/*n*-heptano: $G^E = 1\,445$, $H^E = 605$, $C_P^E = 11.0$.
f) Etanol/agua: $G^E = 734$, $H^E = -416$, $C_P^E = 11.0$.
g) Acetato de etilo/*n*-heptano: $G^E = 759$, $H^E = 1\,465$, $C_P^E = -8.0$.

11.31. La energía de Gibbs de exceso de una mezcla líquida ternaria particular se representa por la siguiente expresión empírica, en la cual los parámetros A_{12}, A_{13} y A_{23} únicamente son funciones de T y P:

$$G^E/RT = A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3$$

a) Establezca las expresiones para $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y $\ln \gamma_3$.
b) Verifique que los resultados del inciso *a*) satisfagan la relación de sumabilidad, ecuación (11.99).
c) Para la especie 1, establezca expresiones (o valores) para $\ln \gamma_1$ en los siguientes casos límite: $x_1 = 0$, $x_1 = 1$, $x_2 = 0$ y $x_3 = 0$. ¿Qué representan estos casos límite?

Tabla 11.2 Volúmenes de exceso para 1,3- dioxano(1)/isooctano(2) a 298.15 K
R. Francesconi, *et al.*, *Int. DATA Ser., Ser. A*, vol. 25, núm. 3, p. 229, 1997.

x_1	$V^E/10^{-3}$ cm^3 mol^{-1}	x_1	$V^E/10^{-3}$ cm^3 mol^{-1}
0.02715	87.5	0.69984	276.4
0.09329	265.6	0.72792	252.9
0.17490	417.4	0.77514	190.7
0.32760	534.5	0.79243	178.1
0.40244	531.7	0.82954	138.4
0.56689	421.1	0.86835	98.4
0.63128	347.1	0.93287	37.6
0.66233	321.7	0.98233	10.0

11.32. La información de la tabla 11.2 son valores experimentales de V^E para mezclas líquidas binarias de 1,3-dioxolano(1) e isooctano(2) a 298.15 K y 1(atm).

a) De la información, calcule los valores numéricos de los parámetros a, b y c de la ecuación de correlación:

$$V^E = x_1x_2(a + bx_1 + cx_1^2)$$

b) Determine, a partir de los resultados del inciso *a*) el valor máximo de V^E. ¿En qué valor de x_1 ocurre esto?

c) Obtenga, de los resultados del inciso *a*), las expresiones para $\bar{V}_1^E$ y $\bar{V}_2^E$. Grafique estas cantidades en función de x_1 y analice sus características.

11.33. Para una mezcla de vapor equimolar de propano(1) y *n*-pentano(2) a 75 °C y 2 bar, estime Z, H^R y S^R. Los segundos coeficientes viriales, en cm^3 mol^{-1} son:

t/°C	B_{11}	B_{22}	B_{12}
50	−331	−980	−558
75	−276	−809	−466
100	−235	−684	−399

Las ecuaciones (3.38), (6.55), (6.56) y (11.62) son pertinentes.

11.34. Use la información del problema 11.33 para establecer $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ como funciones de la composición para mezclas de vapor binarias de propano(1) y *n*-pentano(2) a 75°C y 2 bar. Trace los resultados en una sola gráfica y analice sus características.

11.35. Para una mezcla binaria de gases descrita por las ecuaciones (3.38) y (11.62), demuestre que:

$$G^E = \delta_{12} P y_1 y_2 \qquad S^E = -\frac{d\delta_{12}}{dT} P y_1 y_2$$

$$H^E = \left(\delta_{12} - T\frac{d\delta_{12}}{dT}\right) P y_1 y_2 \qquad C_P^E = -T\frac{d^2\delta_{12}}{dT^2} P y_1 y_2$$

Vea también la ecuación (11.87) y observe que $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$.

Tabla 11.3 Valores de H^E para 1,2-dicloroetano(1)/carbonato de dimetil(2) a 313.15 K
R. Francesconi, *et al.*, *Int. DATA Ser., Ser. A*, vol. 25, núm. 3, p. 225, 1997.

x_1	H^E/J mol^{-1}	x_1	H^E/J mol^{-1}
0.0426	−23.3	0.5163	−204.2
0.0817	−45.7	0.6156	−191.7
0.1177	−66.5	0.6810	−174.1
0.1510	−86.6	0.7621	−141.0
0.2107	−118.2	0.8181	−116.8
0.2624	−144.6	0.8650	−85.6
0.3472	−176.6	0.9276	−43.5
0.4158	−195.7	0.9624	−22.6

11.36. La información en la tabla 11.3 son valores experimentales de H^E para mezclas líquidas binarias de 1,2-dicloroetano(1) y dimetil carbonato(2) a 313.15 K y 1(atm).

a) Calcule a partir de la información, los valores numéricos de los parámetros *a*, *b* y *c*, en la ecuación de correlación:

$$H^E = x_1 x_2 (a + b x_1 + c x_1^2)$$

b) Obtenga de los resultados del inciso *a*) el valor mínimo de H^E. ¿En qué valor de x_1 ocurre esto?

c) Establezca a partir de los resultados del inciso *a*) expresiones para $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$. Grafique estas cantidades en función de x_1 y analice sus características.

11.37. Haga uso de las ecuaciones (3.38), (3.65), (3.66), (6.54), (6.55), (6.56), (6.89), (6.90), (11.62) y (11.69)-(11.74), para calcular V, H^R, S^R y G^R para una de las siguientes mezclas de vapor binarias:

a) Acetona(1)/1,3-butadieno(2) con fraciones mol $y_1 = 0.28$ y $y_2 = 0.72$ a $t = 60$°C y $P = 170$ kPa.

b) Acetonitrilo(1)/éter dietílico(2) con fracciones mol $y_1 = 0.37$ y $y_2 = 0.63$ a $t = 50$°C y $P = 120$ kPa.

c) Cloruro de metilo(1)/cloruro de etilo(2) con fracciones mol $y_1 = 0.45$ y $y_2 = 0.55$ a $t = 25$°C y $P = 100$ kPa.

d) Nitrógeno(1)/amoniaco(2) con fracciones mol $y_1 = 0.83$ y $y_2 = 0.17$ a $t = 20$°C y $P = 300$ kPa.

e) Dióxido de azufre(1)/etileno(2) con fracciones mol $y_1 = 0.32$ y $y_2 = 0.68$ a $t = 25$°C y $P = 420$ kPa.

Nota: Considere $k_{ij} = 0$ en la ecuación (11.71).

11.38. Calcule ϕ y f mediante la ecuación de estado de Redlich/Kwong para cada uno de los siguientes casos, y compare resultados con los valores tomados a partir de una correlación generalizada apropiada:

a) Acetileno a 325 K y 15 bar.
b) Argón a 200 K y 100 bar.
c) Benceno a 575 K y 40 bar.
d) Bióxido de carbono a 350 K y 35 bar.
e) Etileno a 300 K y 50 bar.
f) *n*-hexano a 525 K y 10 bar.
g) Metano a 225 K y 25 bar.
h) Nitrógeno a 200 K y 75 bar.

11.39. Calcule ϕ y f mediante la ecuación de estado de Soave/Redlich/Kwong para la sustancia y condiciones dadas por cada una de las partes del problema 11.38. Compare resultados con los valores tomados a partir de una correlación generalizada apropiada.

11.40. Calcule ϕ y f mediante la ecuación de estado de Peng/Robinson para la sustancia y condiciones dadas por cada una de las partes del problema 11.38. Compare resultados con los valores tomados a partir de una correlación generalizada apropiada.

11.41. El laboratorio A presenta los siguientes resultados para valores equimolares de G^E para mezclas líquidas de benceno(1) con 1-hexanol(2):

$$G^E = 805 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } T = 298 \text{ K} \qquad G^E = 785 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } T = 323 \text{ K}$$

El laboratorio B presenta los siguientes resultados para el valor equimolar de H^E para el mismo sistema:

$$H^E = 1\,060 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } T = 313 \text{ K}$$

En términos de termodinámica, ¿los resultados de ambos laboratorios son consistentes entre sí? Explique por qué.

11.42. Se han propuesto las siguientes expresiones para las propiedades molares parciales de una mezcla binaria en particular:

$$\bar{M}_1 = M_1 + Ax_2 \qquad \bar{M}_2 = M_2 + Ax_1$$

Aquí, el parámetro A es una constante. ¿Estas expresiones son correctas? Explique por qué.

11.43. Dos (2) kmol hr^{-1} de *n*-octano líquido (especie 1) se mezclan continuamente con cuatro (4) kmol hr^{-1} de *iso*-octano líquido (especie 2). El proceso de mezclado ocurre a T y P constantes; los requerimientos de energía mecánica son despreciables.

a) Haga uso de un balance de energía para determinar la velocidad de la transferencia de calor.
b) Utilice un balance de entropía para determinar la velocidad de la generación de entropía (W K^{-1}).

Establezca y justifique todas sus suposiciones.

11.44. Cincuenta (50) mol s^{-1} de aire enriquecido (50% mol N_2, 50% mol O_2) se producen al combinar de forma continua aire (79% mol N_2, 21% mol O_2) con un flujo de oxígeno puro. Todos los flujos se encuentran en las condiciones constantes $T = 25°\text{C}$ y $P = 1.2$ (atm). No existen partes móviles.

a) Determine las tasas de aire y oxígeno (mol s^{-1}).
b) ¿Cuál es la velocidad de transferencia de calor para el proceso?
c) ¿Cuál es la velocidad de generación de entropía $\dot{S}_G$ (W K^{-1})?

Establezca todas sus suposiciones.

Sugerencia: Considere todo el proceso como una combinación de etapas de mezclado y desmezclado.

11.45. Una expresión simple para M^E de un sistema binario *simétrico* es $M^E = Ax_1x_2$. No obstante, pueden proponerse diversas expresiones empíricas que exhiben simetría. ¿Qué tan adecuadas serían las siguientes dos expresiones para su aplicación general?

a) $M^E = Ax_1^2x_2^2$; *b*) $M^E = A \text{ sen}(\pi x_1)$

Sugerencia: Considere las propiedades parciales implícitas $\bar{M}_1^E$ y $\bar{M}_2^E$.

11.46. Para una mezcla de componentes múltiples que contiene cualquier número de especies demuestre que:

$$\bar{M}_i = M + \left(\frac{\partial M}{\partial x_i}\right)_{T,P} - \sum_k x_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k}\right)_{T,P}$$

donde la sumatoria es sobre *todas* las especies. Muestre que, para una mezcla binaria, este resultado se reduce a las ecuaciones (11.15) y (11.16).

11.47. La siguiente expresión empírica de dos parámetros ha sido propuesta para la correlación de propiedades de exceso de mezclas líquidas simétricas:

$$M^E = Ax_1x_2\left(\frac{1}{x_1 + Bx_2} + \frac{1}{x_2 + Bx_1}\right)$$

Aquí, las cantidades A y B son parámetros que dependen a lo más de T.

a) De la ecuación dada determine las expresiones implícitas para $\bar{M}_1^E$ y $\bar{M}_2^E$.
b) Demuestre que los resultados del inciso *a*) satisfacen **todas** las restricciones necesarias para las propiedades de exceso parcial.
c) De los resultados del inciso *a*) determine expresiones para $(\bar{M}_1^E)^\infty$ y $(\bar{M}_2^E)^\infty$.

11.48. De manera ordinaria, si M^E para un sistema binario tiene un solo signo, entonces las propiedades parciales $\bar{M}_1^E$ y $\bar{M}_2^E$ tienen el mismo signo de M^E sobre todo el intervalo de composición. Sin embargo, existen ocasiones en que $\bar{M}_i^E$ puede cambiar de signo, aun cuando M^E tenga un solo signo. De hecho, la *forma* de la curva de M^E frente a x_1 es lo que determina si $\bar{M}_i^E$ cambia de signo. Demuestre que una condición suficiente para que $\bar{M}_1^E$ y $\bar{M}_2^E$ tengan signos únicos es que la *curvatura* de M^E frente a x_1 tenga un único signo sobre todo el intervalo de composición.

11.49. Un ingeniero afirma que la expansión del volumen de una solución ideal está dada por:

$$\beta^{id} = \sum_i x_i\beta_i$$

¿Esta afirmación es válida? Si es así, muestre por qué. En caso contrario encuentre una expresión correcta para β^{id}.

11.50. A continuación se proporcionan datos para G^E y H^E (ambos en J mol^{-1}) para mezclas equimolares de los mismos líquidos orgánicos. Utilice *todos* los datos para calcular valores de G^E, H^E y $T\,S^E$ para la mezcla equimolar a 25°C.

- Para T = 10°C: G^E = 544.0, H^E = 932.1
- Para T = 30°C: G^E = 513.2, H^E = 893.4
- Para T = 50°C: G^E = 494.2, H^E = 845.9

Sugerencia: Suponga que C_P^E es constante y utilice el material desarrollado en el ejemplo 11.10.

Capítulo 12

Termodinámica de soluciones: Aplicaciones

El capítulo anterior presenta todas las ecuaciones fundamentales y definiciones necesarias para la termodinámica de soluciones. Este capítulo examina qué es posible aprender a partir de los métodos de experimentación. En primer lugar se considera el sistema de medidas de la información del equilibrio vapor/líquido (EVL), de los que se deducen las correlaciones del coeficiente de actividad. Segunda parte, se estudian los experimentos de mezclado, los cuales proporcionan información para los cambios en una propiedad de mezclado. En particular, la sección 12.4 muestra detalladamente las aplicaciones prácticas del cambio de entalpía de mezclado, llamada calor del mezclado.

12.1 PROPIEDADES DE FASE LÍQUIDA A PARTIR DE LA INFORMACIÓN DE EVL

La figura 12.1 muestra un recipiente en el cual una mezcla de vapor y una solución líquida coexisten en equilibrio vapor/líquido. La temperatura T y la presión P son uniformes en todas las partes del recipiente, y es factible medirlas con instrumentos apropiados. Además, se pueden extraer muestras de vapor y de líquido para su análisis, lo que proporciona valores experimentales para las fracciones molares en el vapor $\{y_i\}$ y en el líquido $\{x_i\}$.

Fugacidad

Para la especie i de la mezcla de vapor, la ecuación (11.52) se escribe:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P$$

El criterio de equilibrio vapor/líquido, como lo da la ecuación (11.48), requiere que $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$. Por lo tanto,

$$\hat{f}_i^l = y_i \hat{\phi}_i^v P$$

Aunque los valores para el coeficiente de fugacidad de la fase vapor $\hat{\phi}_i^v$ se calculan con facilidad (secciones 11.6 y 11.7), con frecuencia las mediciones de EVL se hacen a presiones lo bastante bajas ($P \leq 1$ bar) como para considerar a la fase vapor como un gas ideal. En tal caso $\hat{\phi}_i^v = 1$ y las dos ecuaciones anteriores se reducen a:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v = y_i P$$

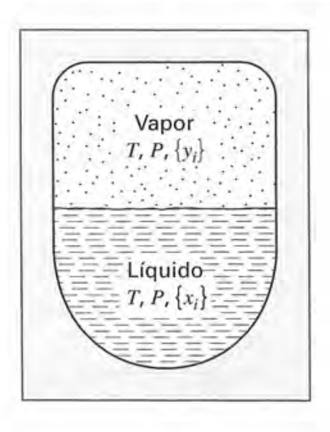


Figura 12.1: Representación esquemática de EVL.

De ese modo, la fugacidad de la especie i (tanto en la fase líquida como en la de vapor) es igual a la presión parcial de la especie i en la fase vapor. Su valor se incrementa desde cero para dilución infinita ($x_i = y_i \rightarrow 0$) hasta P_i^{sat} para la especie pura i, lo cual se explica a través de la información de la tabla 12.1 para el sistema metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C.[1] Las primeras tres columnas indican los valores de un conjunto de información experimental P-x_1-y_1, y las columnas 4 y 5 presentan:

$$\hat{f}_1 = y_1 P \qquad \text{y} \qquad \hat{f}_2 = y_2 P$$

Tabla 12.1: Información del EVL para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C

P/kPa	x_1	y_1	$\hat{f}_1 = y_1 P$	$\hat{f}_2 = y_2 P$	γ_1	γ_2
12.30(P_2^{sat})	0.0000	0.0000	0.000	12.300		1.000
15.51	0.0895	0.2716	4.212	11.298	1.304	1.009
18.61	0.1981	0.4565	8.496	10.114	1.188	1.026
21.63	0.3193	0.5934	12.835	8.795	1.114	1.050
24.01	0.4232	0.6815	16.363	7.697	1.071	1.078
25.92	0.5119	0.7440	19.284	6.636	1.044	1.105
27.96	0.6096	0.8050	22.508	5.542	1.023	1.135
30.12	0.7135	0.8639	26.021	4.099	1.010	1.163
31.75	0.7934	0.9048	28.727	3.023	1.003	1.189
34.15	0.9102	0.9590	32.750	1.400	0.997	1.268
36.09(P_1^{sat})	1.0000	1.0000	36.090	0.000	1.000	

Los fugacidades se grafican en la figura 12.2 como líneas continuas, mientras que las líneas discontinuas rectas de la misma figura representan la ecuación (11.83), la regla de Lewis/Randall, que expresa la dependencia con respecto a la composición de las fugacidades de los compuestos de una solución ideal:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \tag{11.83}$$

[1] M. Díaz Peña, A. Crespo Colín y A. Compostizo, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 10, pp. 337-341, 1978.

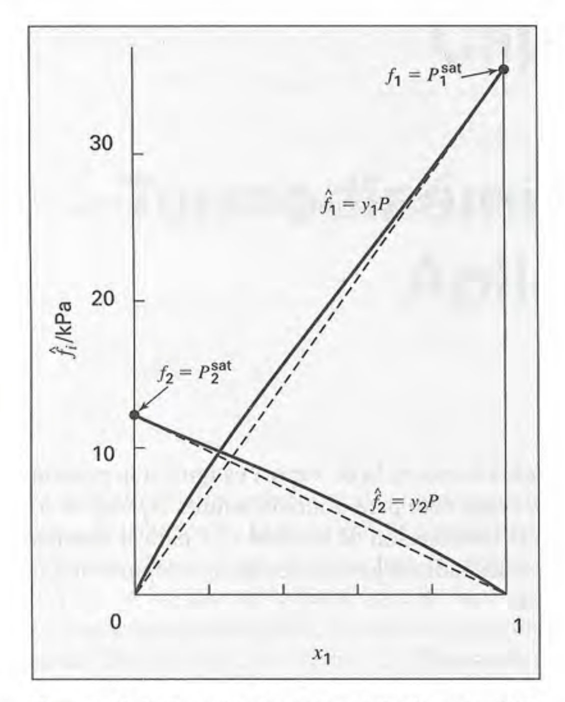


Figura 12.2: Fugacidades para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50°C. Las líneas discontinuas representan la regla de Lewis/Randall.

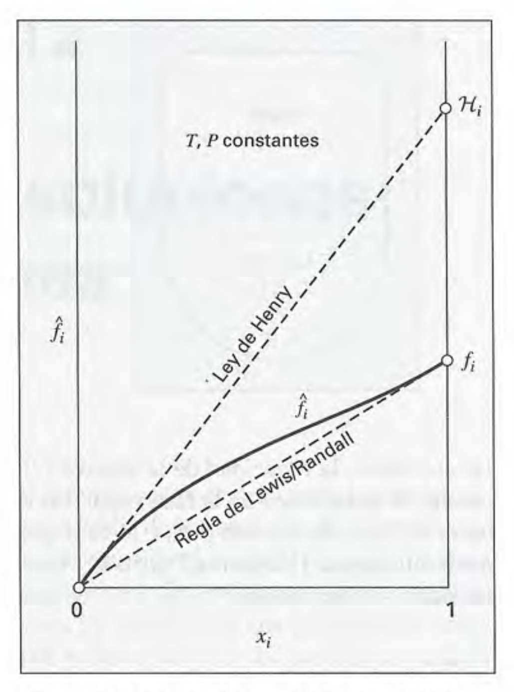


Figura 12.3: Dependencia con la composición de las fugacidades de fase líquida para la especie i en una solución binaria.

Aun cuando la figura 12.2 se obtiene a partir de un conjunto de información particular, ilustra la naturaleza general de las relaciones $\hat{f}_1$ y $\hat{f}_2$ en función de x_1 para una solución líquida binaria a T constante. La presión de equilibrio P varía con la composición, pero su influencia resulta insignificante en los valores de la fase líquida de $\hat{f}_1$ y $\hat{f}_2$. De esta manera un diagrama a T y P constantes se vería igual, como se aprecia en la figura 12.3 para la especie i (i = 1, 2) en una solución binaria a T y P constantes.

Coeficiente de actividad

La línea inferior discontinua de la figura 12.3, que representa la regla de Lewis/Randall, es característica del comportamiento de la solución ideal. Proporciona el modelo más simple posible para la dependencia con la composición de $\hat{f}_i$, que representa un estándar con el que es posible comparar el comportamiento real. De hecho, como lo define la ecuación (11.90), el coeficiente de actividad formaliza esta comparación:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}}$$

De este modo, el coeficiente de actividad de una especie en la solución es la relación entre su fugacidad real y el valor conocido por la regla de Lewis/Randall a las mismas T, P y composición. Para el cálculo de los

valores experimentales, ambos $\hat{f}_i$ y $\hat{f}_i^{id}$ se eliminan en favor de cantidades mesurables:[2]

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i f_i} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{12.1}$$

La anterior es un replanteamiento de la ecuación (10.5), la ley de Raoult modificada, y resulta adecuada para los propósitos actuales, permitiendo el cálculo fácil de los coeficientes de actividad a partir de la información experimental del EVL a presión baja. Los valores encontrados a partir de esta ecuación se observan en las dos últimas columnas de la tabla 12.1.

Las líneas continuas en las figuras 12.2 y 12.3, representan valores experimentales de $\hat{f}_i$, son tangentes a las líneas de la regla de Lewis/Randall en $x_i = 1$. Esto es una consecuencia de la ecuación de Gibbs/Duhem, como se muestra más adelante. En el otro límite, $x_i \to 0$, $\hat{f}_i$ llega a cero. Así, la relación $\hat{f}_i / x_i$ se indetermina en este límite, y la aplicación de la regla de l'Hôpital da como resultado:

$$\lim_{x_i \to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right)_{x_i = 0} \equiv \mathcal{H}_i \tag{12.2}$$

La ecuación (12.2) define la *constante de Henry* $\mathcal{H}_i$, como la pendiente límite de la curva $\hat{f}_i$ en función de x_i en $x_i = 0$. La figura 12.3 muestra que ésta es la pendiente de una línea trazada tangente a la curva en $x_i = 0$. La ecuación de dicha línea tangente expresa la *ley de Henry*:

$$\boxed{\hat{f}_i = x_i \mathcal{H}_i} \tag{12.3}$$

Aunque es aplicable en el límite cuando $x_i \to 0$, también es aproximadamente válida para valores pequeños de x_i. La ley de Henry se conoce por la ecuación (10.4) y es consecuencia inmediata de esta ecuación cuando $\hat{f}_i = y_i P$, es decir, cuando $\hat{f}_i$ tiene su valor como gas ideal.

La ley de Henry se relaciona con la regla de Lewis/Randall a través de la ecuación de Gibbs/Duhem. Al escribir la ecuación (11.14) para una solución binaria y sustituyendo $\bar{M}_i$ por $\bar{G}_i = \mu_i$ se obtiene:

$$x_1 \, d\mu_1 + x_2 \, d\mu_2 = 0 \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Si se deriva la ecuación (11.46) a T y P constantes, se obtiene: $d\mu_i = RT \, d \ln \hat{f}_i$; de donde,

$$x_1 \, d \ln \hat{f}_1 + x_2 \, d \ln \hat{f}_2 = 0 \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Al dividir entre dx_1, se convierte en:

$$\boxed{x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0 \quad (T \text{ y } P \text{ constantes})} \tag{12.4}$$

Ésta es una forma especial de la ecuación de Gibbs/Duhem. Si en el segundo término se sustituye dx_1 por $-dx_2$, se obtiene:

$$x_1 \frac{d \ln \hat{f}_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \hat{f}_2}{dx_2} \qquad \text{o} \qquad \frac{d\hat{f}_1/dx_1}{\hat{f}_1/x_1} = \frac{d\hat{f}_2/dx_2}{\hat{f}_2/x_2}$$

[2] En un tratamiento más riguroso (sección 14.1), $\hat{f}_i$ se conoce por la ecuación (11.52), en cuyo caso, $\gamma_i = \dfrac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$ donde $\hat{\phi}_i$ se evalúa con las ecuaciones (11.63) o con la (11.64).

En el límite cuando $x_1 \rightarrow 1$ y $x_2 \rightarrow 0$,

$$\lim_{x_1\to 1} \frac{d\hat{f}_1/dx_1}{\hat{f}_1/x_1} = \lim_{x_2\to 0} \frac{d\hat{f}_2/dx_2}{\hat{f}_2/x_2}$$

Como $\hat{f}_i = f_1$ cuando $x_1 = 1$, la anterior expresión puede rescribirse como

$$\frac{1}{f_1}\left(\frac{d\hat{f}_1}{dx_1}\right)_{x_1=1} = \frac{(d\hat{f}_2/dx_2)_{x_2=0}}{\lim_{x_2\to 0}(\hat{f}_2/x_2)}$$

Según la ecuación (12.2), son iguales el numerador y el denominador en el lado derecho de esta expresión, por lo tanto:

$$\left(\frac{d\hat{f}_1}{dx_1}\right)_{x_1=1} = f_1 \tag{12.5}$$

Esta ecuación es la expresión exacta de la regla de Lewis/Randall cuando se aplica a soluciones reales. También implica que la ecuación (11.83) proporciona valores aproximadamente correctos de $\hat{f}_i$ cuando $x_i \approx 1$: $\hat{f}_i \approx \hat{f}_i^{id} = x_i f_i$.

La ley de Henry se aplica a una especie cuando se aproxima a dilución infinita en una solución binaria, y la ecuación de Gibbs/Duhem asegura la validez de la regla de Lewis/Randall para la otra especie cuando se acerca a ser pura.

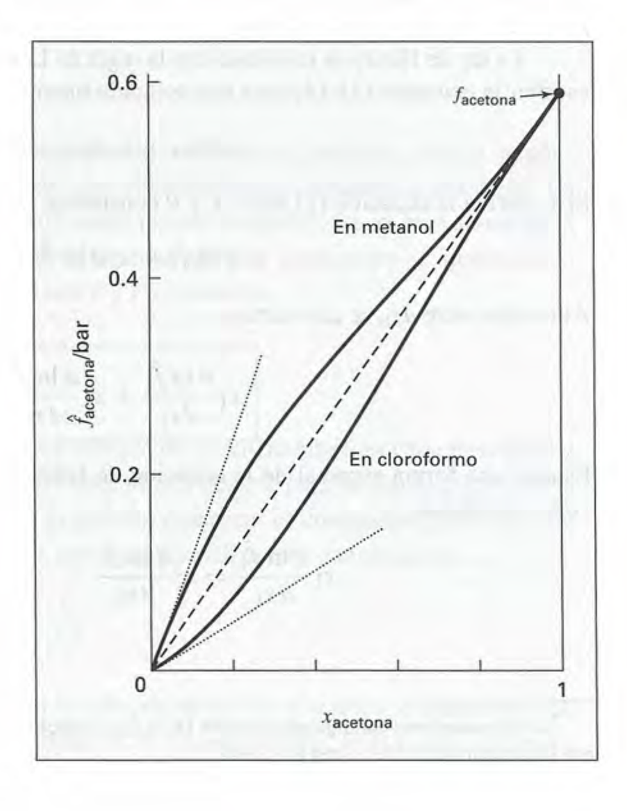


Figura 12.4: Dependencia con la composición de la fugacidad de la acetona en dos soluciones líquidas binarias a 50°C.

La fugacidad mostrada en la figura 12.3 es para una especie con desviaciones positivas de la idealidad en el sentido de la regla de Lewis/Randall. Aunque las desviaciones negativas son menos comunes, también se observan; en consecuencia, la curva $\hat{f}_i$ en función de x_i se halla por debajo de la línea de Lewis/Randall. En la figura 12.4 se ilustra la fugacidad de la acetona a 50°C en función de la composición para dos soluciones binarias diferentes. Cuando la segunda especie es metanol, la acetona presenta desviaciones positivas de la idealidad; cuando la segunda especie es cloroformo, las desviaciones son negativas. Por supuesto, la fugacidad de la acetona pura f_{acetona} es la misma sin importar la identidad de la segunda especie. Como quiera que sea, las constantes de Henry, representadas por las pendientes de las dos líneas discontinuas, son muy diferentes para los dos casos.

Energía de Gibbs de exceso

En la tabla 12.2 las primeras tres columnas repiten la información P-x_1-y_1 de la tabla 12.1 para el sistema metil etil cetona(1)/tolueno(2). Tales puntos de información se muestran como círculos en la figura 12.5*a*). Los valores de ln γ_1 y ln γ_2 se listan en las columnas 4 y 5, y se muestran mediante cuadrados y triángulos vacíos en la figura 12.5*b*). Los valores se combinan para un sistema binario de acuerdo con la ecuación (11.99):

$$\boxed{\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2} \tag{12.6}$$

Los valores de G^E / RT calculados de ese modo, se dividen entre x_1x_2 para proporcionar valores de G^E / x_1x_2RT; ambos conjuntos de números se listan en las columnas 6 y 7 de la tabla 12.2, y aparecen como círculos macizos sombreados en la figura 12.5*b*).

Tabla 12.2: Información del EVL para metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50ºC

P/kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G^E/RT	G^E/x_1x_2RT
12.30(P_2^{sat})	0.0000	0.0000		0.000	0.000	
15.51	0.0895	0.2716	0.266	0.009	0.032	0.389
18.61	0.1981	0.4565	0.172	0.025	0.054	0.342
21.63	0.3193	0.5934	0.108	0.049	0.068	0.312
24.01	0.4232	0.6815	0.069	0.075	0.072	0.297
25.92	0.5119	0.7440	0.043	0.100	0.071	0.283
27.96	0.6096	0.8050	0.023	0.127	0.063	0.267
30.12	0.7135	0.8639	0.010	0.151	0.051	0.248
31.75	0.7934	0.9048	0.003	0.173	0.038	0.234
34.15	0.9102	0.9590	−0.003	0.237	0.019	0.227
36.09(P_1^{sat})	1.0000	1.0000	0.000		0.000	

Las cuatro funciones termodinámicas, ln γ_1, ln γ_2, G^E / RT y $G^E / x_1x_2 RT$ son propiedades de la fase líquida. La figura 12.5*b*) indica cómo varían sus valores experimentales con la composición, para un sistema binario particular a una temperatura determinada. Dicha figura es representativa de los sistemas para los cuales:

$$\gamma_i \geq 1 \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_i \geq 0 \qquad (i = 1, 2)$$

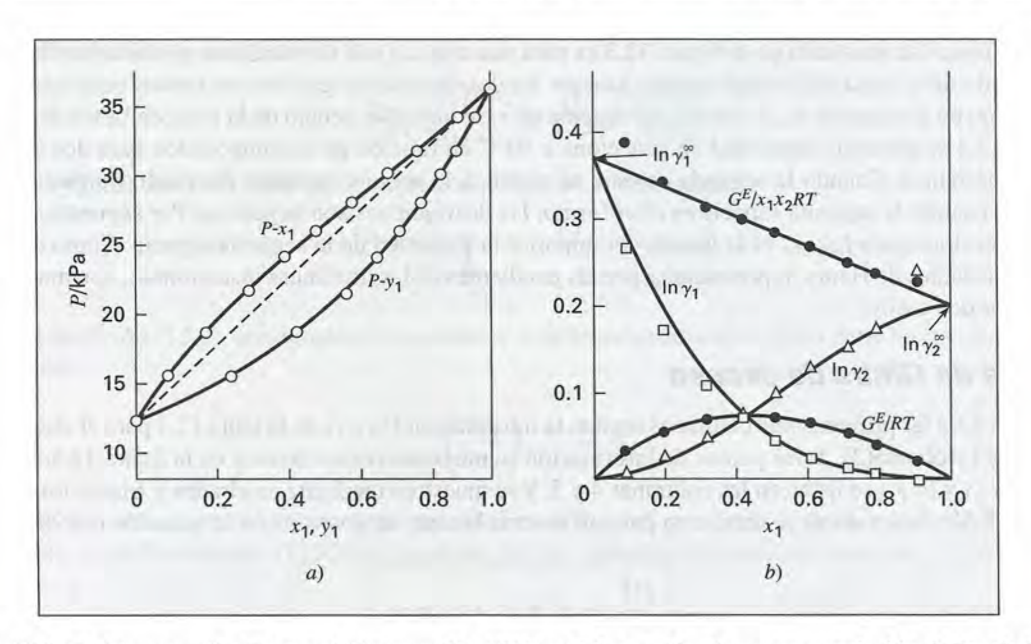


Figura 12.5: El sistema metil etil cetona(1)/tolueno(2) a 50ºC. *a)* Información $P\,x\,y$ y su correlación. *b)* Propiedades de la fase líquida y su correlación.

En tales casos, la fase líquida muestra *desviaciones positivas* respecto al comportamiento de la ley de Raoult, como se ve también en la figura 12.5*a*), donde los puntos de información P-x_1 se localizan sobre la línea recta discontinua, que representa la ley de Raoult.

En vista de que el coeficiente de actividad de una especie en solución es la unidad cuando la especie es pura, cada ln $\gamma_i (i = 1, 2)$ tiende a cero cuando $x_i \to 1$, como es evidente en la figura 12.5*b*). En el otro límite, donde $x_i \to 0$ y la especie i es infinitamente diluida, el ln γ_i se aproxima a un límite finito, específicamente, ln γ_i^∞. En el límite cuando $x_1 \to 0$, la energía de Gibbs de exceso adimensional G^E / RT, conocida por la ecuación (12.6) es:

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{RT} = (0) \ln \gamma_1^\infty + (1)(0) = 0$$

Se obtiene el mismo resultado para $x_2 \to 0$ ($x_1 \to 1$). Por lo tanto, el valor de G^E / RT (y G^E) es cero en $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$.

La cantidad G^E / x_1x_2RT se indetermina tanto para $x_1 = 0$ como para $x_1 = 1$, ya que G^E es cero en ambos límites, al igual que el producto x_1x_2. De este modo, para $x_1 \to 0$, la regla de l'Hôpital da como resultado:

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E/RT}{x_1} = \lim_{x_1 \to 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} \tag{A}$$

Derivando la ecuación (12.6) con respecto a x_1 se obtiene la derivada del último término:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + \ln \gamma_1 + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} - \ln \gamma_2 \tag{B}$$

El signo menos que precede al último término resulta de $dx_2 / dx_1 = -1$, que es consecuencia

de $x_1 + x_2 = 1$. La ecuación (11.100) de Gibbs/Duhem, escrita para un sistema binario, se divide entre dx_1 para obtener:

$$\boxed{x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \qquad T, P \text{ constantes}} \tag{12.7}$$

Al sustituir en la ecuación (B), se reduce a:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \tag{12.8}$$

Aplicada al límite de la composición cuando $x_1 = 0$, dicha ecuación es:

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \lim_{x_1 \to 0} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \gamma_1^\infty$$

Por la ecuación (A), $\displaystyle\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_1^\infty$ De modo semejante, $\displaystyle\lim_{x_1 \to 1} \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \ln \gamma_2^\infty$

De esa forma, los valores límite de G^E / x_1x_2RT son iguales a los límites de $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ a dilución infinita, y el resultado se ilustra en la figura 12.5*b*).

Tales resultados dependen de la ecuación (12.7), que es válida para T y P constantes. Aunque la información de la tabla 12.2 son para T constante, pero P variable, se introduce un error insignificante al utilizar la ecuación (12.7), ya que los coeficientes de actividad de la fase líquida son casi independientes de P para sistemas con presiones de bajas a moderadas.

La ecuación (12.7) tiene influencia más amplia en la naturaleza de la figura 12.5*b*). Rescrita como,

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1} \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

necesita que la pendiente de la curva $\ln \gamma_1$ sea en cualquier lugar de signo opuesto a la pendiente de la curva $\ln \gamma_2$. Además, cuando $x_2 \to 0$ (y $x_1 \to 1$), la pendiente de la curva $\ln \gamma_1$ es cero. De manera similar, cuando $x_1 \to 0$, la pendiente de la curva $\ln \gamma_2$ es cero. Por consiguiente, cada curva de $\ln \gamma_i (i = 1, 2)$ termina en cero y con una pendiente cero en $x_i = 1$.

Reducción de datos

Del conjunto de puntos que se muestran en la figura 12.5*b*), los asociados a G^E / x_1x_2RT son los que se ajustan en forma más compacta a una relación matemática simple. De ese modo, una línea recta proporciona una aproximación razonable a este conjunto de puntos, se conoce una expresión matemática para esta relación lineal por medio de la ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 \tag{12.9a}$$

donde A_{21} y A_{12} son constantes en cualquier aplicación particular. Alternativamente,

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2 \tag{12.9b}$$

Las expresiones para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ se deducen de la ecuación (12.9*b*) mediante la ecuación (11.96). Ya que lo anterior requiere de la derivada de nG^E / RT con respecto a un número de moles, la ecuación (12.9*b*) se multiplica por n y todas las fracciones molares se convierten a números de moles. De esta manera, en el lado derecho se sustituye a x_1 por $n_1 / (n_1 + n_2)$ y a x_2 por $n_2 / (n_1 + n_2)$. Ya que $n \equiv n_1 + n_2$, da como resultado:

$$\frac{nG^E}{RT} = (A_{21}n_1 + A_{12}n_2)\frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

Al derivar con respecto a n_1 de acuerdo con la ecuación (11.96), se obtiene:

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{P,T,n_2}$$

$$= n_2\left[(A_{21}n_1 + A_{12}n_2)\left(\frac{1}{(n_1+n_2)^2} - \frac{2n_1}{(n_1+n_2)^3}\right) + \frac{n_1 A_{21}}{(n_1+n_2)^2}\right]$$

Regresando de n_i a x_i ($n_i = nx_i$):

$$\ln \gamma_1 = x_2\left[(A_{21}x_1 + A_{12}x_2)(1 - 2x_1) + A_{21}x_1\right]$$

Una reducción adicional, al observar que $x_2 = 1 - x_1$, conduce a:

$$\boxed{\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]} \qquad (12.10a)$$

Del mismo modo, multiplicando la ecuación (12.9*b*) por n y derivándola con respecto a n_2:

$$\boxed{\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]} \qquad (12.10b)$$

Éstas son las *ecuaciones* de *Margules*[3] y representan un modelo empírico del comportamiento de la solución empleado usualmente. Para las condiciones límite de dilución infinita, se convierten en:

$$\ln \gamma_1^\infty = A_{12} \;\; (x_1 = 0) \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_2^\infty = A_{21} \;\; (x_2 = 0)$$

Para el sistema metil etil cetona/tolueno considerado en este caso, las curvas de la figura 12.5*b*) para G^E / RT, $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ representan las ecuaciones (12.9*b*) y (12.10) con:

$$A_{12} = 0.372 \qquad \text{y} \qquad A_{21} = 0.198$$

Éstos son valores de los cruces en $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$ de la línea recta trazada para representar los puntos de información de $G^E / x_1 x_2 RT$.

En este caso, un conjunto de información del EVL se ha *reducido* a una ecuación matemática simple para la energía de Gibbs de exceso adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = (0.198x_1 + 0.372x_2)x_1 x_2$$

[3] Max Margules (1856-1920). Meteorólogo y físico austriaco.

La ecuación anterior almacena en forma concisa la información del conjunto de información. De hecho, las ecuaciones de Margules para ln γ_1 y ln γ_2 permiten la construcción de una correlación del conjunto de información original P-x_1-y_1. La ecuación (12.1) se reordena y se escribe para las especies 1 y 2 de un sistema binario como sigue:

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \qquad \text{y} \qquad y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

Sumándolas,

$$\boxed{P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}} \tag{12.11}$$

De donde,

$$\boxed{y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}} \tag{12.12}$$

Los valores de γ_1 y γ_2 encontrados a partir de las ecuaciones (12.10) con las A_{12} y A_{21} establecidas para el sistema metil etil cetona(1)/tolueno(2), se combinan con los valores experimentales de $P_1{}^{\text{sat}}$ y $P_2{}^{\text{sat}}$ para calcular P y y_1 por medio de las ecuaciones (12.11) y (12.12) para diferentes valores de x_1. Los resultados se muestran mediante las líneas continuas de la figura 12.5*a*), que representan las relaciones calculadas P-x_1 y P-y_1, sin duda proporcionan una correlación adecuada de los puntos de información experimental.

Tabla 12.3: Información del EVL para cloroformo(1)/1,4-dioxano(2) a 50°C

P/kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	G^E/RT	G^E/x_1x_2RT
15.79(P_2^{sat})	0.0000	0.0000		0.000	0.000	
17.51	0.0932	0.1794	−0.722	0.004	−0.064	−0.758
18.15	0.1248	0.2383	−0.694	−0.000	−0.086	−0.790
19.30	0.1757	0.3302	−0.648	−0.007	−0.120	−0.825
19.89	0.2000	0.3691	−0.636	−0.007	−0.133	−0.828
21.37	0.2626	0.4628	−0.611	−0.014	−0.171	−0.882
24.95	0.3615	0.6184	−0.486	−0.057	−0.212	−0.919
29.82	0.4750	0.7552	−0.380	−0.127	−0.248	−0.992
34.80	0.5555	0.8378	−0.279	−0.218	−0.252	−1.019
42.10	0.6718	0.9137	−0.192	−0.355	−0.245	−1.113
60.38	0.8780	0.9860	−0.023	−0.824	−0.120	−1.124
65.39	0.9398	0.9945	−0.002	−0.972	−0.061	−1.074
69.36(P_1^{sat})	1.0000	1.0000	0.000		0.000	

Un segundo conjunto de información P-x_1-y_1, para el cloroformo(1)/1,4-dioxano(2) a 50 °C,[4] se conoce en la tabla 12.3, junto con valores de las funciones termodinámicas adecuadas. Las figuras 12.6*a*) y 12.6*b*) se despliegan como puntos de todos los valores experimentales. Este sistema muestra desviaciones *negativas* de acuerdo con el comportamiento de la ley de Raoult; porque γ_1 y γ_2 son menores a la unidad, los valores de ln γ_1, ln γ_2, G^E/RT y G^E/x_1x_2RT son negativos. Por otra parte, los puntos de información P-x_1 quedan abajo de la línea discontinua que representa el comportamiento de la ley de Raoult en la figura 12.6*a*).

[4] M. L. McGlashan y R. P. Rastogi, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, p. 496, 1958.

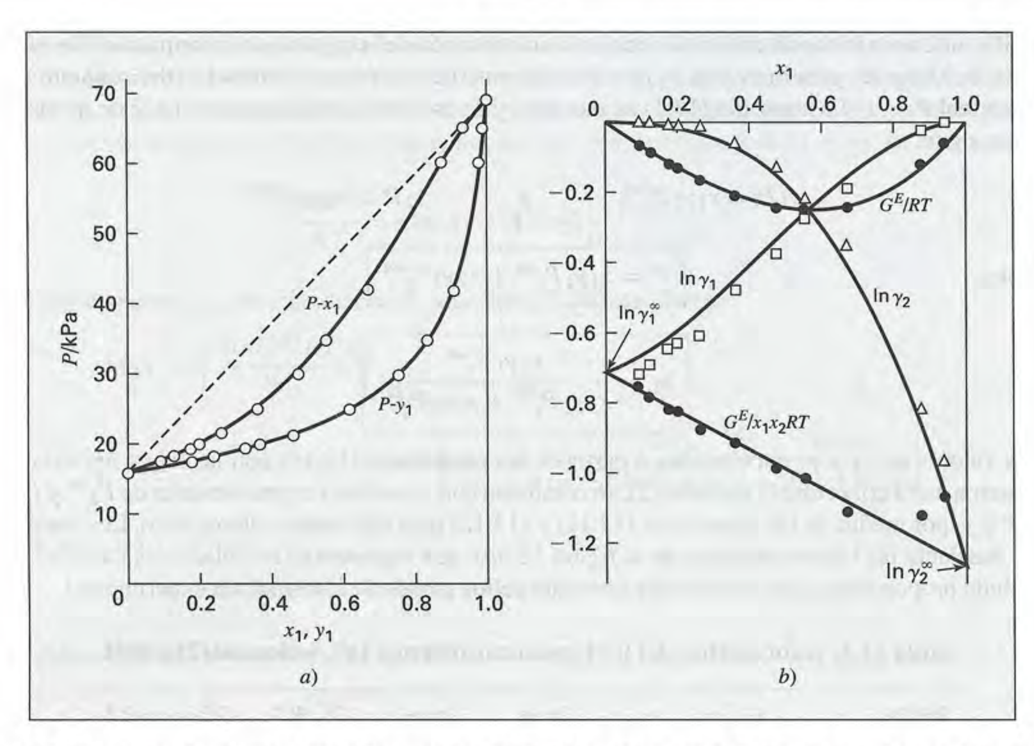


Figura 12.6: El sistema cloroformo(1)/1,4-dioxano(2) a 50°C. *a)* La información $P\,x\,y$ y su correlacion. *b)* Propiedades de la fase líquida y sus correlaciones.

Otra vez los puntos de información para G^E / x_1x_2RT se correlacionan razonablemente bien por medio de la ecuación (12.9*a*), y una vez más se aplican las ecuaciones de Margules (12.10), en este caso con los parámetros:

$$A_{12} = -0.72 \qquad \text{y} \qquad A_{21} = -1.27$$

Los valores de G^E / RT, ln γ_1, ln γ_2, P y y_1 calculados con las ecuaciones (12.9*b*), (12.10), (12.11) y (12.12) proporcionan las curvas que presentan estas cantidades en las figuras 12.6*a*) y 12.6*b*). Una vez más, la información experimental P-x_1-y_1 se correlaciona en forma adecuada.

Aun cuando son satisfactorias las correlaciones proporcionadas por las ecuaciones de Margules para los dos conjuntos de información del EVL que se presentan aquí, aquellas no son perfectas. Las dos razones posibles son, primera, que las ecuaciones de Margules no son adecuadas para el conjunto de información particular; segunda, que la misma información P-x_1-y_1 tiene errores sistemáticos, de manera que no cumplen con los requisitos de la ecuación de Gibbs/Duhem.

Se ha supuesto en la aplicación de las ecuaciones de Margules que las desviaciones de los puntos experimentales de G^E/x_1x_2RT de las líneas rectas dibujadas para representarlas, son resultado de un error aleatorio de la información. En realidad, las líneas rectas proporcionan correlaciones excelentes de todos los puntos de información, a excepción de unos cuantos. Sólo hacia los bordes de un diagrama hay desviaciones importantes, las cuales han sido descartadas, ya que los límites de error se extienden rápidamente cuando se acercan a los extremos del diagrama. En los límites cuando $x_1 \to 0$ y $x_1 \to 1$, G^E / x_1x_2RT se indetermina;

experimentalmente, esto significa que los valores se hallan sujetos a un error ilimitado y no son mesurables. No obstante, cabe la posibilidad de que la correlación fuera mejor si los puntos de G^E / x_1x_2RT se representan por una *curva* apropiada. Encontrar la correlación óptima que represente la información es un procedimiento de ensayo.

Consistencia termodinámica

La ecuación de Gibbs/Duhem impone una restricción sobre los coeficientes de actividad que posiblemente no sea satisfactoria pora un conjunto de valores *experimentales* deducidos de información P-x_1-y_1. Los valores experimentales de ln γ_1 y ln γ_2 se combinan con la ecuación (12.6) para obtener valores de G^E / RT. Por otro lado, la ecuación de Gibbs/Duhem se encuentra implícita en la ecuación (11.96), por lo que los coeficientes de actividad deducidos de esta ecuación necesariamente deben cumplir con la ecuación de Gibbs/Duhem. Estos coeficientes de actividad *deducidos* quizá no es posible que sean consistentes con los valores *experimentales*, excepto cuando estos también satisfagan la ecuación de Gibbs/Duhem. Tampoco es posible que una correlación P-x_1-y_1 calculada con las ecuaciones (12.11) y (12.12) sea consistente con los valores experimentales. Si la información experimental es *inconsistente* con la ecuación de Gibbs/Duhem, por lo tanto necesariamente son incorrectos, como resultado de los errores sistemáticos en la información. Ya que las ecuaciones de correlación para G^E/RT imponen la consistencia en los coeficientes de actividad deducidos, no existe tal correlación que pueda reproducir exactamente la información P-x_1-y_1 que sea inconsistente.

Ahora el propósito es desarrollar una prueba sencilla para la *consistencia* con referencia a la ecuación de Gibbs/Duhem de un conjunto de información P-x_1-y_1. Se rescribe la ecuación (12.6) con los valores *experimentales* calculados con la ecuación (12.1), y se identifica mediante un asterisco:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^* = x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^*$$

Al derivar se obtiene:

$$\frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + \ln \gamma_1^* + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} - \ln \gamma_2^*$$

o

$$\frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} + x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}$$

La anterior ecuación se resta de la ecuación (12.8), escrita para los valores de la propiedad *deducida*, es decir, los valores conocidos por una correlación, tales como las ecuaciones de Margules, para dar:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} - \frac{d(G^E/RT)^*}{dx_1} = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1^*}{\gamma_2^*} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}\right)$$

Las diferencias entre términos semejantes son *residuos*, y se representan por una notación δ. En tal caso la ecuación anterior se convierte en:

$$\frac{d\, \delta(G^E/RT)}{dx_1} = \delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \left(x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}\right)$$

Si un conjunto de información se reduce de forma que la cantidad residual en G^E / RT se dispersan alrededor de cero, por lo tanto la derivada $d\,\delta\,(G^E / RT) / dx_1$ efectivamente es cero, reduciéndose la ecuación anterior a:

$$\boxed{\delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1}} \tag{12.13}$$

El lado derecho de esta ecuación es exactamente la cantidad que la ecuación (12.7), ecuación de Gibbs/Duhem, necesita que sea cero para que la información sea consistente. Debido a eso, el residual a la izquierda es una medida directa de la desviación respecto a la ecuación de Gibbs/Duhem. La extensión a la que un conjunto de información se desvía de la consistencia se limita por el grado en que estos residuales dejan de dispersarse alrededor de cero.[5]

Tabla 12.4: Información del EVL para dietil cetona(l)/*n*-hexano(2) a 65°C

P/kPa	x_1	y_1	$\ln \gamma_1^*$	$\ln \gamma_2^*$	$\left(\frac{G^E}{x_1 x_2 RT}\right)^*$
90.15(P_2^{sat})	0.000	0.000		0.000	
91.78	0.063	0.049	0.901	0.033	1.481
88.01	0.248	0.131	0.472	0.121	1.114
81.67	0.372	0.182	0.321	0.166	0.955
78.89	0.443	0.215	0.278	0.210	0.972
76.82	0.508	0.248	0.257	0.264	1.043
73.39	0.561	0.268	0.190	0.306	0.977
66.45	0.640	0.316	0.123	0.337	0.869
62.95	0.702	0.368	0.129	0.393	0.993
57.70	0.763	0.412	0.072	0.462	0.909
50.16	0.834	0.490	0.016	0.536	0.740
45.70	0.874	0.570	0.027	0.548	0.844
29.00(P_1^{sat})	1.000	1.000	0.000		

Ejemplo 12.1

La información del EVL para dietil cetona(l)/*n*-hexano(2) a 65°C, como lo informan Maripuri y Ratcliff,[6] se conocen en las primeras tres columnas de la tabla 12.4. Reduzca este conjunto de información.

[5] Esta prueba, junto con otros aspectos referentes a la reducción de la información del EVL son estudiados por H. C. Van Ness, *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 27, pp. 113-134, 1995; *Pure & Appl. Chem.*, vol. 67, pp. 859-872, 1995. Véase también P. T. Eubank, B. G. Lamonte y J. F. Javier Alvarado, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 45, pp. 1040-1048, 2000.

[6] V. C. Maripuri y G. A. Ratcliff, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 22, pp. 899-903, 1972.

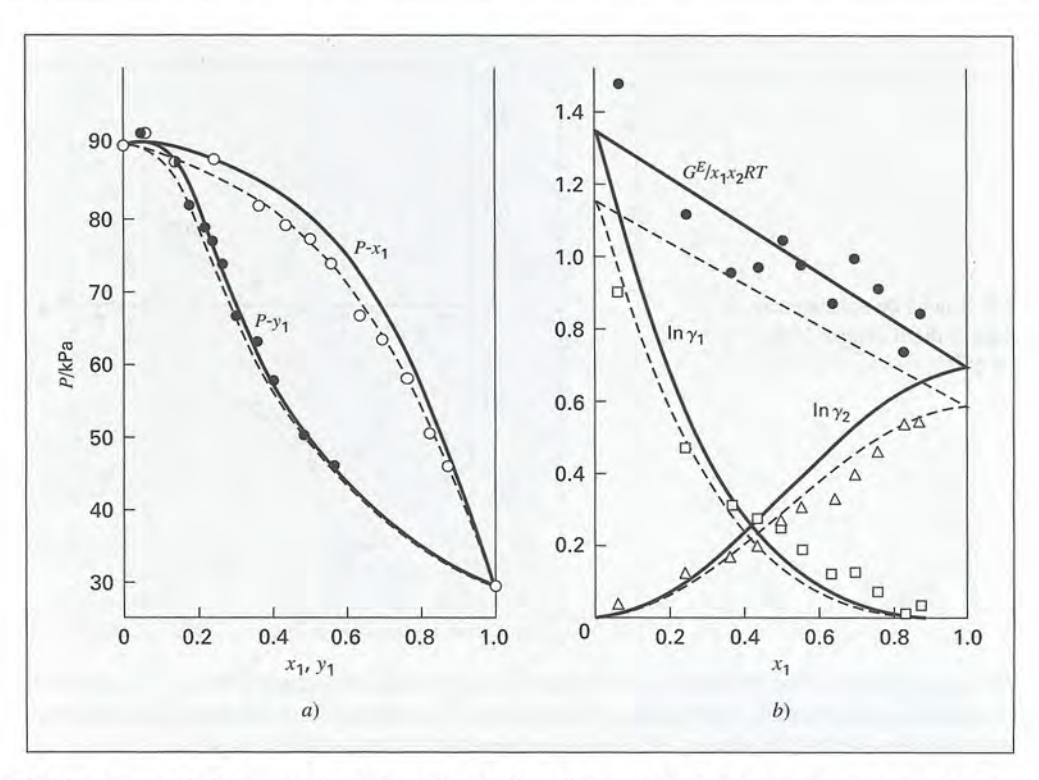


Figura 12.7: El sistema dietil acetona(1)/*n*-hexano(2) a 65°C. *a)* Información *P x y* y sus correlaciones. *b)* Propiedades de la fase líquida y sus correlaciones.

Solución 12.1

Las tres últimas columnas de la tabla 12.4 presentan los valores *experimentales*, ln γ_1^*, ln γ_2^* y $(G^E / x_1x_2RT)^*$, que se calculan mediante las ecuaciones (12.1) y (12.6), a partir de los datos. Todos los valores se muestran como puntos en las figuras 12.7*a*) y 12.7*b*). El propósito en este caso es encontrar una ecuación para G^E / RT que proporcione una correlación adecuada de la información. Aunque los puntos de información de la figura 12.7*b*) para $(G^E / x_1x_2RT)^*$ exhiben dispersión, resultan adecuados para definir una línea recta, trazada a simple vista y representada por la ecuación:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = 0.70x_1 + 1.35x_2$$

Ésta es la ecuación (12.9*a*) con $A_{21} = 0.70$ y $A_{12} = 1.35$. De las ecuaciones (12.10), se calculan los valores de ln γ_1 y ln γ_2 con los valores *conocidos* de x_1. Por otro lado, con estos mismos valores de x_1 se deducen valores de P y y_1 utilizando las ecuaciones (12.11) y (12.12). Los resultados se trazan gráficamente como líneas continuas en las figuras 12.7*a*) y 12.7*b*), de donde se observa que no representan una buena correlación de la información.

La dificultad radica en que la información no es *consistente* con la ecuación de Gibbs/Duhem. Esto es, los conjuntos de valores *experimentales*, ln γ_1^* y ln γ_2^*, mostrados en la tabla 12.4 no están de acuerdo con la ecuación (12.7). Sin embargo, los valores de ln γ_1 y ln γ_2 *deducidos a*

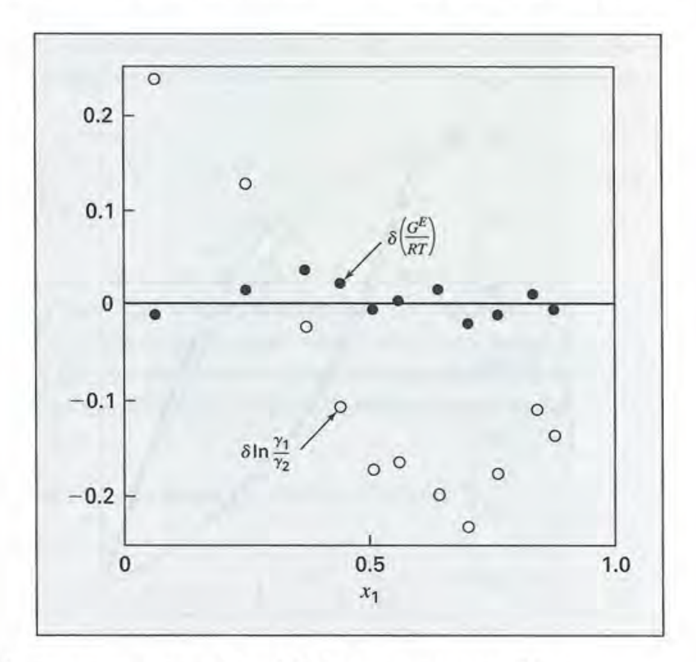


Figura 12.8: Prueba de consistencia de los datos para el dietil cetona(1)/*n*-hexano(2) a 65°C

partir de la correlación obedecen necesariamente a esta ecuación; debido a eso, no es posible que los valores experimentales y deducidos concuerden, y la correlación resultante no puede proporcionar una representación precisa del conjunto completo de información P-x_1-y_1.

La aplicación de la prueba de consistencia que se representa por la ecuación (12.13) requiere del cálculo de los residuos $\delta\,(G^E / RT)$ y $\delta \ln(\gamma_1 / \gamma_2)$, cuyos valores se marcan en la figura 12.8 en función de x_1. Los residuos $\delta(G^E / RT)$ se distribuyen alrededor de cero[7] como lo requiere la prueba; a diferencia de los residuos $\delta \ln (\gamma_1/\gamma_2)$, que revelan la extensión en que la información hace falta para satisfacer la ecuación de Gibbs/Duhem, sin duda no lo hacen. Los valores absolutos promedio de dicho residuo, menores que 0.03, indican que la información tiene un grado elevado de consistencia; en tanto, los valores absolutos promedio menores a 0.10 resultan probablemente aceptables. El conjunto de información que se considera en este caso, muestra una desviación absoluta promedio de casi 0.15, y por lo tanto debe contener un error significativo. A pesar de que no se puede tener certeza de dónde se encuentra el error, los valores de y_1 son por lo general los más sospechosos.

El método apenas descrito genera una correlación que es innecesariamente divergente de los valores experimentales. Una alternativa es procesar sólo la información P-x_1, lo que es posible ya que el conjunto de información P-x_1-y_1 incluye más información de la necesaria. El procedimiento requiere de una computadora, aunque en esencia es bastante simple. Considerando que la ecuación de Margules es apropiada para la información, simplemente se buscan los valores de los parámetros A_{12} y A_{21} que producen presiones, a través de la ecuación (12.11), las más cercanas a los valores medidos. El método es aplicable independientemente de la ecuación de correlación supuesta, y se conoce como el *método de Barker*.[8]

[7] El procedimiento sencillo que se utiliza en este caso para encontrar una correlación para G^E/RT sin duda sería mejor por un proceso de regresión que establezca los valores de A_{21} y A_{12} que minimicen la suma de los cuadrados de los residuos $\delta(G^E/RT)$.

[8] J. A. Barker, *Austral. J. Chem.*, vol. 6, pp. 207-210, 1953.

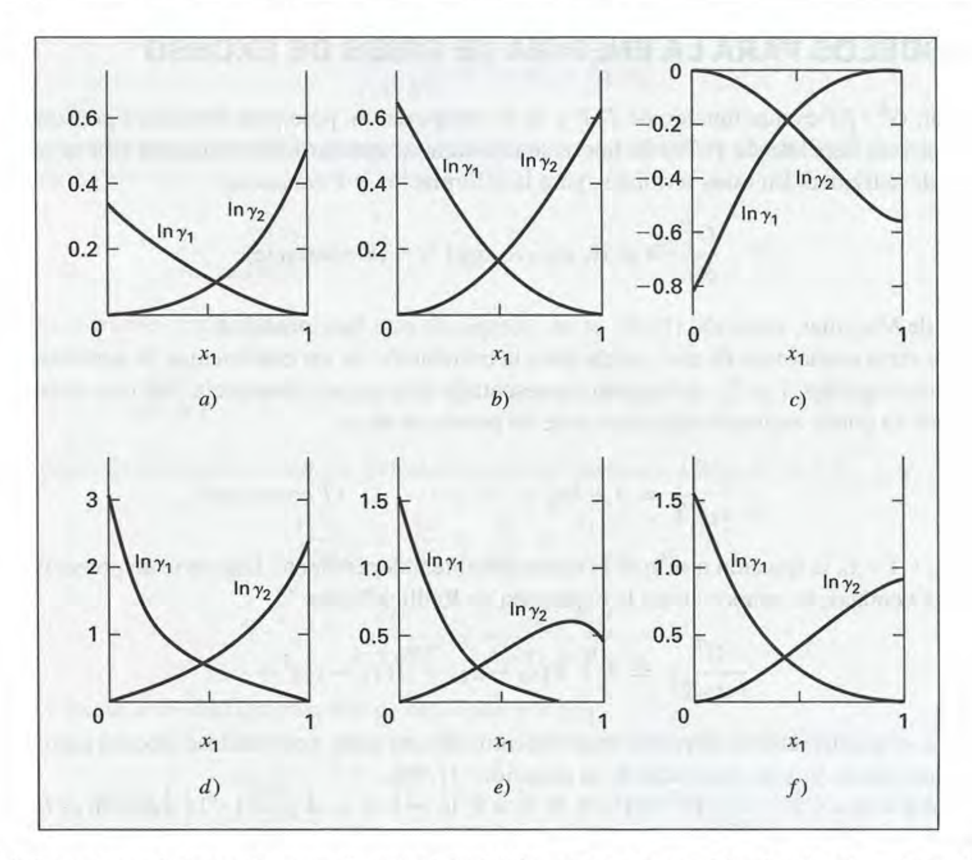


Figura 12.9: Logaritmos de los coeficientes de actividad a 50°C para seis sistemas binarios líquidos: *a*) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); *b*) acetona(1)/metanol(2); *c*) acetona(1)/cloroformo(2); *d*) etanol(1)/*n*-heptano(2); *e*) etanol(1)/cloroformo(2); *f*) etanol(1)/agua(2).

Aplicado al conjunto de información de este caso, se obtienen los parámetros:

$$A_{21} = 0.596 \qquad \text{y} \qquad A_{12} = 1.153$$

Al utilizar estos parámetros en las ecuaciones (12.9*a*), (12.10), (12.11) y (12.12) se producen los resultados descritos por las líneas discontinuas de las figuras 12.7*a*) y 12.7*b*). La correlación puede no ser exacta, pero sin duda proporciona una mejor representación global de la información experimental P-x_1-y_1.

La figura 12.9 presenta diagramas de ln γ_i apoyada en observaciones experimentales en seis sistemas binarios a 50°C, explica la variedad de comportamiento que se observa. Note que, en cada caso, conforme $x_i \to 1$, ln $\gamma_i \to 0$ con pendiente cero. Por lo general, aunque no siempre, el coeficiente de actividad de la dilución infinita es un valor en el extremo. La comparación de estas gráficas con las de la figura 11.4 indica que los ln γ_i tienen habitualmente el mismo signo que G^E. Es decir, un G^E positivo implica que los coeficientes de actividad son mayores de la unidad, y un G^E negativo implica coeficientes de actividad menores de la unidad, por lo menos en la mayor parte del intervalo de composición.

12.2 MODELOS PARA LA ENERGÍA DE GIBBS DE EXCESO

Por lo regular, G^E / RT es una función de T, P y de la composición, pero para líquidos a presiones de bajas a moderadas casi no depende de P. Por lo tanto, se acostumbra ignorar la dependencia con la presión de los coeficientes de actividad. En estos términos, para la información *a T constante*:

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \ldots, x_N) \qquad (T \text{ constante})$$

La ecuación de Margules, ecuación (12.9), es un ejemplo de esta funcionalidad.

Existen otras ecuaciones de uso común para la correlación de los coeficientes de actividad. En los sistemas binarios (especies 1 y 2), la función representada con mayor frecuencia por una ecuación es $G^E / x_1 x_2 RT$, la cual se puede expresar como una serie de potencias en x_1:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = a + bx_1 + cx_1^2 + \cdots \qquad (T \text{ constante})$$

Puesto que $x_2 = 1 - x_1$, la fracción mol x_1 es la única variable independiente. Una serie de potencias equivalente, con ciertas ventajas, se conoce como la expansión de Redlich/Kister.[9]

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \cdots \tag{12.14}$$

En la práctica, se pueden utilizar diversos truncamientos de esta serie, generándose en cada caso las expresiones específicas para ln γ_1 y ln γ_2 a partir de la ecuación (11.96).

Cuando $A = B = C = \cdots = 0$, $G^E / RT = 0$, $\ln \gamma_1 = 0$, $\ln \gamma_2 = 0$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ y la solución es ideal.

Si $B = C = \cdots = 0$, en tal caso:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A$$

donde A es una constante para una temperatura conocida. Las ecuaciones correspondientes para ln γ_1 y ln γ_2 son:

$\ln \gamma_1 = A x_2^2$ (12.15a)	$\ln \gamma_2 = A x_1^2$ (12.15b)

Es evidente el carácter simétrico de estas relaciones. Los valores de dilución infinita de los coeficientes de actividad son $\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = A$.

En consecuencia, si $C = \ldots = 0$:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A + B(x_1 - x_2) = A + B(2x_1 - 1)$$

En este caso $G^E / x_1 x_2 RT$ es lineal en x_1. Definiendo $A + B = A_{21}$ y $A - B = A_{12}$, se obtiene la ecuación de M argules:

[9] O. Redlich, A. T. Kister, y C. E. Turnquist, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No. 2*, vol. 48, pp. 49-61, 1952.

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \tag{12.9a}$$

Otra ecuación muy conocida se obtiene cuando la expresión recíproca x_1x_2RT / G^E se expresa como una función lineal de x_1:

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = A' + B'(x_1 - x_2) = A' + B'(2x_1 - 1)$$

Ésta también se puede escribir como:

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = A'(x_1 + x_2) + B'(x_1 - x_2) = (A' + B')x_1 + (A' - B')x_2$$

Una forma equivalente resulta cuando se definen los nuevos parámetros $A' + B' = 1/A'_{21}$ y $A' - B' = 1 / A'_{12}$.

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = \frac{x_1}{A'_{21}} + \frac{x_2}{A'_{12}} = \frac{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}{A'_{12}A'_{21}}$$

o

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2} \tag{12.16}$$

Los coeficientes de actividad que resultan de esta ecuación son:

$\ln \gamma_1 = A'_{12}\left(1 + \frac{A'_{12}x_1}{A'_{21}x_2}\right)^{-2}$ (12.17a)	$\ln \gamma_2 = A'_{21}\left(1 + \frac{A'_{21}x_2}{A'_{12}x_1}\right)^{-2}$ (12.17b)

Conocidos también como ecuaciones de van Laar.[10] Cuando $x_1 = 0$, $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$; cuando $x_2 = 0$, $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$.

La expansión de Redlich/Kister, las ecuaciones de Margules y las ecuaciones de van Laar son casos especiales de un tratamiento general apoyado en funciones racionales, es decir, en ecuaciones para G^E / x_1x_2RT conocidas por relación de polinomios,[11] las cuales proporcionan gran flexibilidad en el ajuste de la información del EVL para sistemas binarios. No obstante, cuentan con escaso fundamento teórico, debido a lo cual no tienen una base racional para su extensión a sistemas multicomponentes. Además, no incorporan una dependencia explícita con la temperatura para los parámetros, aunque es posible suplirla en una base según van surgiendo.

Modelos de composición local

Los desarrollos teóricos en la termodinámica molecular del comportamiento de una solución líquida con frecuencia se apoyan en el concepto de *composición local.* Se hace la suposición de que, dentro de una solución líquida, las composiciones locales, diferentes de la composición global de las mezclas, se supone expli-

[10] Johannes Jacobus van Laar (1860-1938), fisicoquímico holandés.

[11] H. C. Van Ness y M.M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions: With Applications to Phase Equilibria.* Sec. 5-7, McGraw-Hill, Nueva York, 1982.

can el orde de corto alcance y de las orientaciones moleculares no aleatorias que resultan de las diferencias en el tamaño molecular y de las fuerzas intermoleculares. El concepto lo introdujo G. M. Wilson en 1964 con la publicación de un modelo de comportamiento de soluciones conocido como la ecuación de Wilson.[12] El éxito de esta ecuación en la correlación de la información del EVL aceleró el desarrollo de modelos alternativos de composición local, el más notable es la ecuación NRTL (**N**on-**R**andom-**T**wo-**L**iquid) de Renon y Prausnitz[13] y la ecuación UNIQUAC (**UNI**versal **QUA**si-**C**hemical) de Abrams y Prausnitz.[14] Un avance adicional importante, apoyado en la ecuación UNIQUAC, es el método UNIFAC,[15] en el cual los coeficientes de actividad se calculan a partir de las contribuciones de los diferentes grupos que constituyen las moléculas de una solución.

La ecuación de Wilson, como las de Margules y de van Laar, contiene sólo dos parámetros para un sistema binario (Λ_{12} y Λ_{21}) y se escribe como:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) \tag{12.18}$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}} \right) \tag{12.19a}$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}} \right) \tag{12.19b}$$

A dilución infinita, estas ecuaciones se convierten en:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12}$$

Observe que Λ_{12} y Λ_{21} deben ser siempre números positivos.

La ecuación NRTL incluye tres parámetros para un sistema binario y se escribe como:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \tag{12.20}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \tag{12.21a}$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \tag{12.21b}$$

En este caso, $\qquad G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}) \qquad G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$

[12] G. M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, pp. 127-130, 1964.

[13] H. Renon y J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 14, p. 135-144, 1968.

[14] D. S. Abrams y J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 21, p. 116-128, 1975.

[15] **UNI**QUAC **F**unctional-Group **A**ctivity **C**oefficients; propuesto por Aa. Fredenslund, R. L. Jones, y J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, vol. 21, pp. 1086-1099, 1975; se conoce un tratamiento detallado en la monografía: Aa. Fredenslund, J. Gmehling, y P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibrium using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.

y
$$\tau_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \qquad \tau_{21} = \frac{b_{21}}{RT}$$

donde α, b_{12} y b_{21}, parámetros específicos para un par de especies en particular, son independientes de la composición y la temperatura. Los valores de dilución infinita de los coeficientes de actividad se conocen por las ecuaciones:

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12}\exp(-\alpha\tau_{12}) \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21}\exp(-\alpha\tau_{21})$$

La ecuación UNIQUAC y el método UNIFAC son modelos de mayor complejidad y se tratan en el apéndice H.

Los modelos de composición local tienen una flexibilidad limitada para el ajuste de la información, pero son adecuados para la mayoría de los propósitos técnicos. Además, implícitamente son de aplicación extensa a sistemas multicomponentes, sin añadir más parámetros de los requeridos para describir los sistemas binarios que los componen. Por ejemplo, la ecuación de Wilson para sistemas multicomponentes es:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{ij}\right) \tag{12.22}$$

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{ij}\right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \tag{12.23}$$

donde $\Lambda_{ij} = 1$ para $i = j$, etc. Todos los índices se refieren a la misma especie y la sumatoria se hace sobre *todas* las especies. Para cada par ij hay dos parámetros, porque $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$. Para un sistema ternario, los tres pares ij están asociados con los parámetros Λ_{12}, Λ_{21}; Λ_{13}, Λ_{31}; y Λ_{23}, Λ_{32}.

Los parámetros dependen de la temperatura de la siguiente forma:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i}\exp\frac{-a_{ij}}{RT} \qquad (i \neq j) \tag{12.24}$$

donde V_j y V_i son los volúmenes molares a la temperatura T de los líquidos puros j e i, y a_{ij} es una constante independiente de la composición y la la temperatura. En estos términos la ecuación de Wilson, como el resto de los modelos de composición local, ha incluido en los parámetros una dependencia *aproximada* de la temperatura. Es más, todos los parámetros se encuentran a partir de la información para sistemas binarios (en contraste con los multicomponentes), lo cual hace que la determinación de los parámetros para los modelos de composición local sea una tarea de proporciones manejables.

12.3 CAMBIOS EN LA PROPIEDAD DE MEZCLADO

Las ecuaciones (11.79) a la (11.82) son expresiones para las propiedades de *soluciones ideales*. Cada una se puede combinar con la ecuación que define a una propiedad de exceso, ecuación (11.85), para obtener:

$$G^E = G - \sum_i x_i G_i - RT \sum_i x_i \ln x_i \tag{12.25}$$

$$S^E = S - \sum_i x_i S_i + R \sum_i x_i \ln x_i \tag{12.26}$$

$$V^E = V - \sum_i x_i V_i \tag{12.27}$$

$$H^E = H - \sum_i x_i H_i \tag{12.28}$$

Los primeros dos términos en el lado derecho de cada ecuación expresan una diferencia que tiene la forma, $M - \sum_i x_i M_i$. Estas cantidades son los *cambios en la propiedade de mezclado*, de simbolo ΔM. Por definición,

$$\Delta M \equiv M - \sum_i x_i M_i \tag{12.29}$$

donde M es una propiedad molar (o por unidad de masa) de una solución y la M_i es una propiedad molar (o por unidad de masa) de una especie pura, todas bajo las mismas T y P. Ahora, las ecuaciones (12.25) a la (12.28) se pueden escribir como:

$G^E = \Delta G - RT \sum_i x_i \ln x_i$ (12.30)	$S^E = \Delta S + R \sum_i x_i \ln x_i$ (12.31)
$V^E = \Delta V$ (12.32)	$H^E = \Delta H$ (12.33)

donde ΔG, ΔS, ΔV y ΔH son el cambio de la energía de Gibbs de mezclado, el cambio de entropía de mezclado, el cambio de volumen de mezclado y el cambio de entalpía de mezclado. Para una solución ideal cada propiedad de exceso es cero y, para este caso especial, las ecuaciones anteriores se convierten en:

$\Delta G^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i$ (12.34)	$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i$ (12.35)
$\Delta V^{id} = 0$ (12.36)	$\Delta H^{id} = 0$ (12.37)

Estas ecuaciones son formas alternativas de la ecuación (11.79) a la (11.82). Tal como están escritas en este caso, son aplicables a mezclas de gases ideales y a soluciones ideales.

Se puede escribir la ecuación (12.29) para una solución ideal como:

$$\Delta M^{id} = M^{id} - \sum_i x_i M_i$$

Al restar esta ecuación de la (12.29) se obtiene:

$$\Delta M - \Delta M^{id} = M - M^{id}$$

En combinación con la ecuación (11.85), se convierte en:

$$M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \tag{12.38}$$

Las ecuaciones (12.30) a (12.33) muestran que las propiedades de exceso y los cambios en la propiedad de mezclado se calculan fácilmente una a partir de la otra. Aunque históricamente se introdujeron primero los cambios en la propiedad de mezclado, a causa de su relación directa con las experimentaciones, las propiedades de exceso se ajustan con más facilidad en el sistema teórico de la termodinámica de soluciones. Debido a su medición directa, ΔV y ΔH son los cambios de propiedad de mezclado de mayor interés. Además, son idénticas a las propiedades de exceso correspondientes.

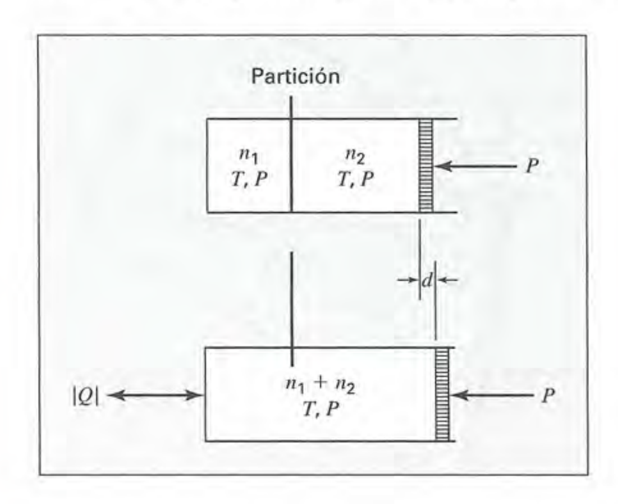


Figura 12.10: Diagrama esquemático de un proceso de mezclado experimental.

En la figura 12.10 se representa esquemáticamente un proceso de mezclado experimental para un sistema binario. Las dos especies puras, ambas a T y P, se encuentran inicialmente en ambos lados de un separador que, si se retira, permite el mezclado. A medida que ocurre el mezclado, la expansión o contracción del sistema se acompaña por el movimiento del pistón, el cual asegura que la presión sea constante. Además, se agrega o se extrae calor para mantener la temperatura constante. Cuando el mezclado es completo, el cambio volumétrico total del sistema (como lo mide el desplazamiento del pistón d) es:

$$\Delta V^t = (n_1 + n_2)V - n_1 V_1 - n_2 V_2$$

Ya que el proceso ocurre a presión constante, la transferencia de calor total Q es igual al cambio de entalpía total del sistema:

$$Q = \Delta H^t = (n_1 + n_2)H - n_1 H_1 - n_2 H_2$$

Al dividir estas ecuaciones entre $n_1 + n_2$ se obtiene:

$$\Delta V \equiv V - x_1 V_1 - x_2 V_2 = \frac{\Delta V^t}{n_1 + n_2}$$

y

$$\Delta H \equiv H - x_1 H_1 - x_2 H_2 = \frac{Q}{n_1 + n_2}$$

De esta manera, el *cambio de volumen de mezclado* ΔV y el *cambio de entalpía de mezclado* ΔH se encuentran a partir de las cantidades medidas ΔV^t y Q. Debido a su asociación con Q, a ΔH se acostumbra llamarle *calor del mezclado*.

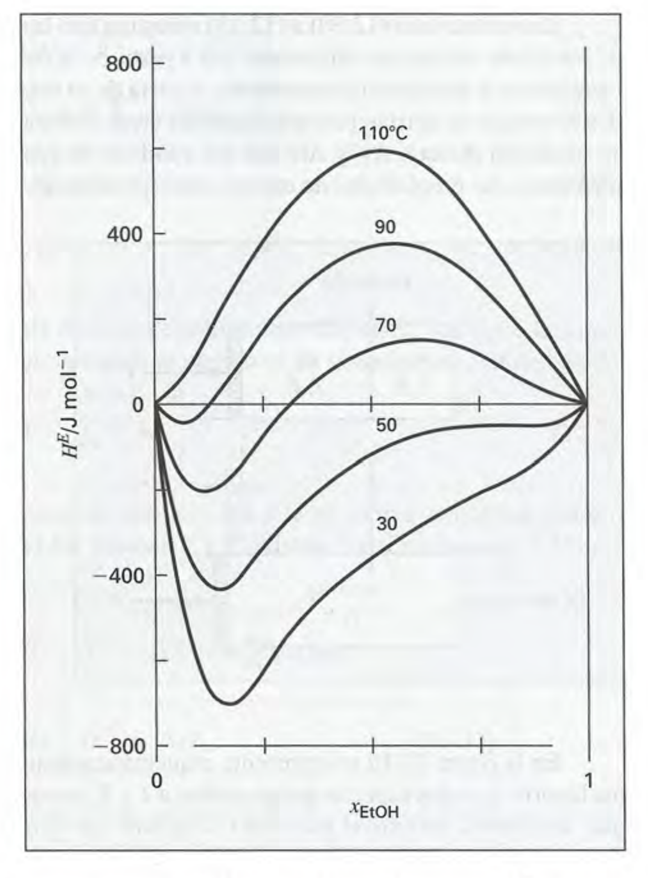


Figura 12.11: Entalpías de exceso para etanol/agua.

La figura 12.11 muestra calores de mezclado experimentales ΔH (o entalpías de exceso H^E) para el sistema etanol/agua en función de la composición para varias temperaturas de 30 a 110°C. Esta figura ilustra mucha de la variedad del comportamiento que se encuentra para la información $H^E = \Delta H$ y $V^E = \Delta V$ de sistemas líquidos binarios. Tal información se representa con frecuencia por ecuaciones similares a las que se utilizan para la información de G^E, en particular a través de la expansión de Redlich/Kister.

Ejemplo 12.2

La entalpía de exceso (calor de mezclado) para una mezcla líquida de las especies 1 y 2 a T y P fijas, se representa por la ecuación:

$$H^E = x_1x_2(40x_1 + 20x_2)$$

donde H^E está en J mol^{-1}. Establezca las expresiones paraA $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$ como funciones de x_1.

Solución 12.2

Las propiedades parciales se obtienen al aplicar las ecuaciones (11.15) y (11.16) con $M = H^E$. Así,

$$\bar{H}_1^E = H^E + (1 - x_1)\frac{dH^E}{dx_1} \qquad (A) \qquad\qquad \bar{H}_2^E = H^E - x_1\frac{dH^E}{dx_1} \qquad (B)$$

Al eliminar x_2 en favor de x_1 en la ecuación conocida para H^E, y derivar posteriormente la expresión resultante se obtiene:

$$H^E = 20x_1 - 20x_1^3 \qquad (C) \qquad\qquad \frac{dH^E}{dx_1} = 20 - 60x_1^2 \qquad (D)$$

La sustitución de las ecuaciones (C) y (D) en las ecuaciones (A) y (B) conduce a:

$$\bar{H}_1^E = 20 - 60x_1^2 + 40x_1^3 \qquad \text{y} \qquad \bar{H}_2^E = 40x_1^3$$

Estas ecuaciones incluyen básicamente la misma información que las ecuaciones del ejemplo 11.4, donde el último término de la ecuación para H es idéntico a la expresión conocida en este caso para H^E. Por lo tanto,

$$H = 400x_1 + 600x_2 + H^E$$

Es evidente que, $H_1 = 400$ J mol^{-1} y $H_2 = 600$ J mol^{-1}. Las propiedades parciales del ejemplo 11.4 se relacionan con $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$ a través de las ecuaciones:

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_1^E + \bar{H}_1^{id} = \bar{H}_1^E + H_1 = \bar{H}_1^E + 400$$

y

$$\bar{H}_2 = \bar{H}_2^E + \bar{H}_2^{id} = \bar{H}_2^E + H_2 = \bar{H}_2^E + 600$$

Éstas son consecuencia de combinar las ecuaciones (11.78) y (11.88).

Los volúmenes de exceso (cambios de volumen de mezclado) para el sistema metanol(1)/agua(2) a 25°C es posible calcularlos a partir de la información volumétrica de la figura 11.2. Por la ecuación (11.88),

$$\bar{V}_i^E = \bar{V}_i - \bar{V}_i^{id}$$

De acuerdo con la ecuación (11.76), $\bar{V}_i^{id} = V_i$. Por lo tanto,

$$\bar{V}_1^E = \bar{V}_1 - V_1 \qquad \text{y} \qquad \bar{V}_2^E = \bar{V}_2 - V_2$$

La ecuación (11.11) se puede escribir para el volumen de exceso de un sistema binario:

$$V^E = x_1\bar{V}_1^E + x_2\bar{V}_2^E$$

Los resultados se muestran en la figura 12.12. Los valores en la misma para $x_1 = 0.3$ resultan del ejemplo 11.3. por esto,

$$\bar{V}_1^E = 38.632 - 40.727 = -2.095 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_2^E = 17.765 - 18.068 = -0.303 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

y

$$V^E = (0.3)(-2.095) + (0.7)(-0.303) = -0.841 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

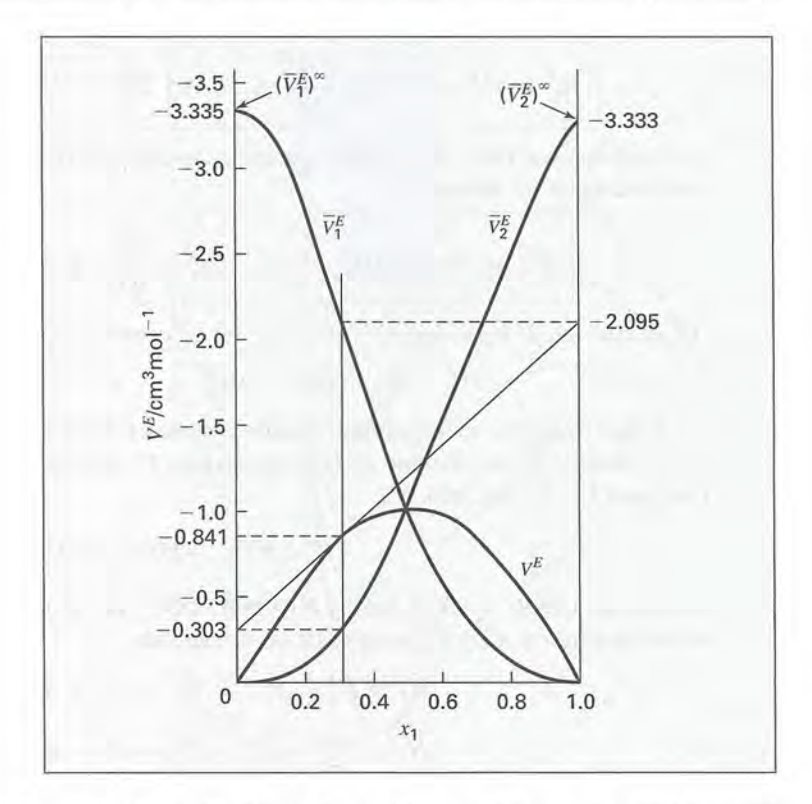


Figura 12.12: Volúmenes de exceso: metanol(1)/agua(2) a 25°C.

La línea tangente trazada en $x_1 = 0.3$ ilustra la determinación de los volúmenes de exceso parciales por el método de las intersecciones tangentes. Mientras que los valores de V en la figura 11.2 se disponen de 18.068 a 40.727 cm^3 mol^{-1}, los valores de $V^E = \Delta V$ van de cero en ambos $x_1 = 0$ y en $x_1 = 1$ hasta un valor de aproximadamente de −1 cm^3 mol^{-1} en una fracción molar de casi 0.5. Las curvas que muestran $\bar{V}_1^E$ y $\bar{V}_2^E$ son casi simétricas para el sistema metanol/agua, pero esto no significa que lo sean para todos los sistemas.

La figura 12.13 ilustra la dependencia con la composición de ΔG, ΔH y $T\,\Delta S$ para seis sistemas líquidos binarios a 50°C y aproximadamente a una atmósfera. Las cantidades relacionadas G^E, H^E y TS^E se aprecian para los mismos sistemas en la figura 11.4. Como con las propiedades de exceso, los cambios de propiedad de mezclado exhiben comportamientos diversos, pero una vez más todos los sistemas tienen ciertas características comunes:

1. Cada ΔM es cero para una especie pura.
2. El cambio de energía de Gibbs de mezclado ΔG es siempre negativo.
3. El cambio de entropía de mezclado ΔS es positivo.

La característica 1 se deduce de la ecuación (12.29); en tanto la 2 es una consecuencia de que la energía de Gibbs deba ser mínima para los estados de equilibrio a T y P determinadas (sección 14.3). La característica 3 refleja el hecho de que los cambios negativos de entropía de mezclado son *inusuales*; esto *no* es un resultado de la segunda ley de la termodinámica, la cual simplemente prohíbe los cambios negativos de la entropía de mezclado para sistemas *aislados* de sus alrededores. Para las condiciones de T y P constantes, ΔS se observa negativo para ciertas clases especiales de mezclas, ninguna de las cuales se representa en la figura 12.13. Un análisis de la base molecular de las propiedades de mezclado se realiza en las secciones 16.6 y 16.7.

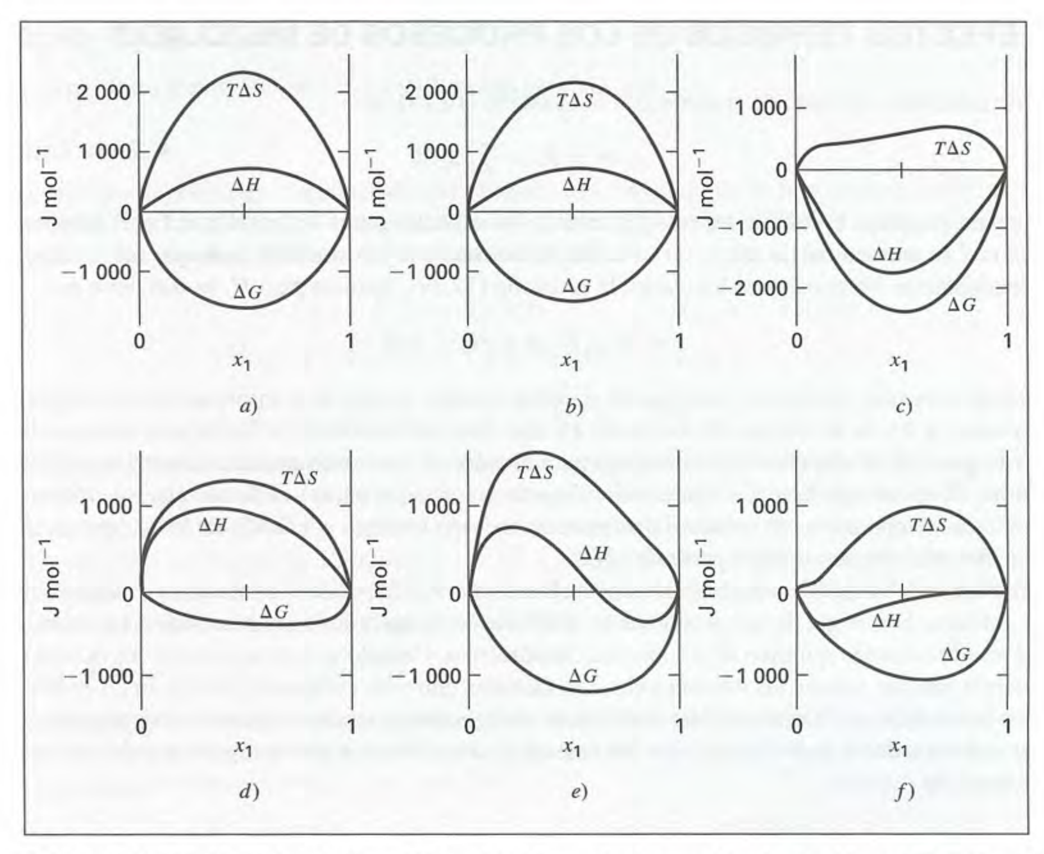


Figura 12.13: Cambios en la propiedad de mezclado a 50ºC para seis sistemas binarios líquidos: *a*) cloroformo(1)/*n*-heptano(2); *b*) acetona(1)/metanol(2); *c*) acetona(1)/cloroformo(2); *d*) etanol(1)/*n*-heptano(2); *e*) etanol(1)/cloroformo(2); *f*) etanol(1)/agua(2).

Ejemplo 12.3

Los cambios de propiedad del mezclado y las propiedades de exceso se encuentran relacionados. Muestre cómo se generan las figuras 11.4 y 12.13 a partir de la información correlacionad para $\Delta H(x)$ y $G^E(x)$.

Solución 12.3

Con $\Delta H(x)$ y $G^E(x)$ conocidos, de las ecuaciones (12.33) y (11.86) se obtiene:

$$H^E = \Delta H \qquad \text{y} \qquad S^E = \frac{H^E - G^E}{T}$$

Estas ecuaciones permiten completar la figura 11.4. Los cambios de la propiedad de mezclado ΔG y ΔS resultan de G^E y S^E al aplicar las ecuaciones (12.30) y (12.31):

$$\Delta G = G^E + RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad \Delta S = S^E - R \sum_i x_i \ln x_i$$

Esto permite completar la figura 12.13.

12.4 EFECTOS TÉRMICOS DE LOS PROCESOS DE MEZCLADO

El calor de mezclado, definido de acuerdo con la ecuación (12.29), es:

$$\Delta H = H - \sum_i x_i H_i \tag{12.39}$$

Lo anterior proporciona el cambio de entalpía cuando las especies puras se mezclan a T y P constantes para formar un mol (o una unidad de masa) de solución. Usualmente la información de la que más se dispone corresponde a sistemas binarios, para los cuales la ecuación (12.39), resuelta para H, se convierte en:

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H \tag{12.40}$$

Esta ecuación sirve para calcular las entalpías de mezclas binarias a partir de la información de entalpía para las especies puras 1 y 2 y de los calores de mezclado. En este caso, el tratamiento se limita a los sistemas binarios.

Por lo general, se dispone de información para el calor de mezclado para un número muy limitado de temperaturas. Si se conocen las capacidades caloríficas de las especies puras y de la mezcla, los calores de mezclado para otras temperaturas se calculan mediante un método análogo al cálculo de los calores estándar de reacción a elevadas temperaturas, a partir de 25°C.

Los calores de mezclado son similares en muchos aspectos a los calores de reacción. Cuando ocurre una reacción química, la energía de los productos es diferente de la energía de los reactivos a las mismas T y P debido al reordenamiento químico de los átomos constitutivos. Cuando se forma una mezcla, ocurre un cambio de energía similar, porque las interacciones son distintas entre los campos de fuerza de las moléculas semejantes y las moléculas diferentes. Tales cambios de energía son generalmente mucho más pequeños que los asociados con los enlaces químicos, así que los calores de mezclado son por lo regular mucho más pequeños que los calores de reacción.

Calores de solución

Cuando los sólidos o los gases son disueltos en líquidos, al efecto térmico se le llama *calor de la solución*, y se apoya en la disolución de *un mol de soluto.* Si la especie 1 es el soluto, entonces x_1 son los moles de soluto por mol de solución. Porque ΔH es el efecto térmico por mol de solución, $\Delta H / x_1$ es el efecto térmico por mol de soluto. En estos términos,

$$\widetilde{\Delta H} = \frac{\Delta H}{x_1}$$

donde $\widetilde{\Delta H}$ es el calor de la solución a partir de un mol de *soluto.*

Los procesos de solución se representan adecuadamente a través de las *ecuaciones de cambio físico* similares a las ecuaciones de reacción química. Cuando 1 mol de LiCl(s) se mezcla con 12 moles de H_2O, el proceso se representa por:

$$\text{LiCl}(s) + 12\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{LiCl}(12\text{H}_2\text{O})$$

La designación LiCl($12H_2O$) representa una solución de 1 mol de LiCl disuelto en 12 moles de H_2O. El calor de la solución para este proceso a 25°C y 1 bar es $\widetilde{\Delta H} = -33\,614$ J, lo cual significa que la entalpía de 1 mol de LiCl en 12 moles de H_2O es 33 614 J menos que las entalpías combinadas de 1 mol de LiCl(s) puro y 12 moles de $H_2O(l)$ pura. Las ecuaciones para los cambios físicos como éste, se combinan fácilmente con las ecuaciones para reacciones químicas. Esto se ilustra en el ejemplo siguiente, que incorpora el proceso de disolución apenas descrito.

Ejemplo 12.4

Calcule el calor de formación de LiCl en 12 moles de H_2O a 25°C.

Solución 12.4

El proceso implícito en el enunciado del problema es resultado de la formación a partir de sus elementos constitutivos, de 1 mol de LiCl *en solución* en 12 moles de H_2O. La ecuación que representa este proceso se obtiene de la siguiente forma:

$$\mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \rightarrow \mathrm{LiCl}(s) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -408\,610 \text{ J}$$

$$\mathrm{LiCl}(s) + 12\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl(12H_2O)} \qquad \widetilde{\Delta H}_{298} = -33\,614 \text{ J}$$

$$\mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + 12\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl(12H_2O)} \qquad \Delta H^\circ_{298} = -442\,224 \text{ J}$$

La primera reacción describe un cambio químico que genera la formación de LiCl(s) a partir de sus elementos, y el cambio de entalpía que acompaña a esta reacción es el calor estándar de formación de LiCl(s) a 25°C. La segunda reacción representa el cambio físico que lleva a la disolución de 1 mol de LiCl(s) en 12 moles de $H_2O(l)$ y su cambio de entalpía es un calor de solución. El cambio total de entalpía de –442 224 J, es el calor de formación de LiCl *en* 12 moles de H_2O. Esta cifra *no* incluye el calor de formación del H_2O.

Es usual que no se reporten directamente los calores de disolución, sino que se deben determinar a partir de los calores de formación por medio del cálculo inverso recién ilustrado. La información característica para los calores de formación de 1 mol de LiCl:[16]

LiCl(s)	−408 610 J
$LiCl \cdot H_2O(s)$	−712 580 J
$LiCl \cdot 2H_2O(s)$	−1 012 650 J
$LiCl \cdot 3H_2O(s)$	−1 311 300 J
LiCl en 3 mol H_2O	−429 366 J
LiCl en 5 mol H_2O	−436 805 J
LiCl en 8 mol H_2O	−440 529 J
LiCl en 10 mol H_2O	−441 579 J
LiCl en 12 mol H_2O	−442 224 J
LiCl en 15 mol H_2O	−442 835 J

Los calores de solución se calculan fácilmente a partir de esta información. Considere la disolución de 1 mol de LiCl(s) en 5 moles de $H_2O(l)$. La reacción que representa este proceso se obtiene como sigue:

$$\mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + 5\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl(5H_2O)} \qquad \Delta H^\circ_{298} = -436\,805 \text{ J}$$

$$\mathrm{LiCl}(s) \rightarrow \mathrm{Li} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \qquad \Delta H^\circ_{298} = 408\,610 \text{ J}$$

$$\mathrm{LiCl}(s) + 5\mathrm{H_2O}(l) \rightarrow \mathrm{LiCl(5H_2O)} \qquad \widetilde{\Delta H}_{298} = -28\,195 \text{ J}$$

[16] "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic properties". *J. Phys. Chem. Ref. Data,* vol. 11, suppl. 2, pp. 2-291 y 2-292, 1982.

Es posible realizar este cálculo para cada cantidad de H_2O para la cual se conoce la información. En tal caso, los resultados se representan convenientemente en forma gráfica por una curva de $\widetilde{\Delta H}$, el calor de la solución por mol de soluto, en función de $\tilde{n}$, los moles de solvente por mol de soluto. La variable de composición, $\tilde{n} \equiv n_2 / n_1$, se relaciona con x_1:

$$\tilde{n} = \frac{x_2(n_1 + n_2)}{x_1(n_1 + n_2)} = \frac{1 - x_1}{x_1} \qquad \text{de donde} \qquad x_1 = \frac{1}{1 + \tilde{n}}$$

En consecuencia, las siguientes ecuaciones relacionan ΔH, el calor de mezclado basado en 1 mol de solución, y $\widetilde{\Delta H}$, el calor de la solución para 1 mol de soluto:

$$\widetilde{\Delta H} = \frac{\Delta H}{x_1} = \Delta H(1 + \tilde{n}) \qquad \text{o} \qquad \Delta H = \frac{\widetilde{\Delta H}}{1 + \tilde{n}}$$

La figura 12.14 muestra curvas de $\widetilde{\Delta H}$ en función de $\tilde{n}$ para LiCl(s) y HCl(g) disueltos en agua a 25°C. La información en esta forma se son aplicados fácilmente a la resolución de problemas prácticos.

Ya que el agua de hidratación en sólidos es una parte integral de un compuesto químico, el calor de formación de una sal hidratada incluye el calor de formación del agua de hidratación. La disolución de 1 mol de $LiCl \cdot 2H_2O(s)$ en 8 moles de H_2O produce una solución que contiene 1 mol de LiCl en 10 moles de H_2O, la cual se representa por $LiCl(10H_2O)$. Las ecuaciones que se suman para dar este proceso son:

$$\begin{array}{rl} Li + \frac{1}{2}Cl_2 + 10H_2O(l) \rightarrow LiCl(10H_2O) & \Delta H^\circ_{298} = -441{,}579 \text{ J} \\ LiCl{\cdot}2H_2O(s) \rightarrow Li + \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2 + O_2 & \Delta H^\circ_{298} = 1{,}012{,}650 \text{ J} \\ 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O(l) & \Delta H^\circ_{298} = (2)(-285{,}830) \text{ J} \\ \hline LiCl{\cdot}2H_2O(s) + 8H_2O(l) \rightarrow LiCl(10H_2O) & \widetilde{\Delta H}_{298} = -589 \text{ J} \end{array}$$

Ejemplo 12.5

Un evaporador de simple efecto que funciona a presión atmosférica concentra una solución de LiCl, de 15 a 40% (en peso). La alimentación entra al evaporador en proporción de 2 kg s^{-1} a 25°C. El punto de ebullición normal de una solución de LiCl a 40% es de casi 132°C, y su calor específico se estima como 2.72 kJ kg^{-1} °C^{-1}. ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor en el evaporador?

Solución 12.5

Los 2 kg de solución de LiCl al 15% que entran en el evaporador cada segundo consisten de 0.30 kg de LiCl y 1.70 kg de H_2O. El balance de materia indica que se evaporan 1.25 kg de H_2O y se producen 0.75 kg de solución de LiCl al 40%. El proceso se representa en la figura 12.15.

El balance energético para este proceso de flujo es $\Delta H^t = Q$, donde ΔH^t es la entalpía total de las corrientes de los productos menos la entalpía total de la corriente de alimentación. En estos

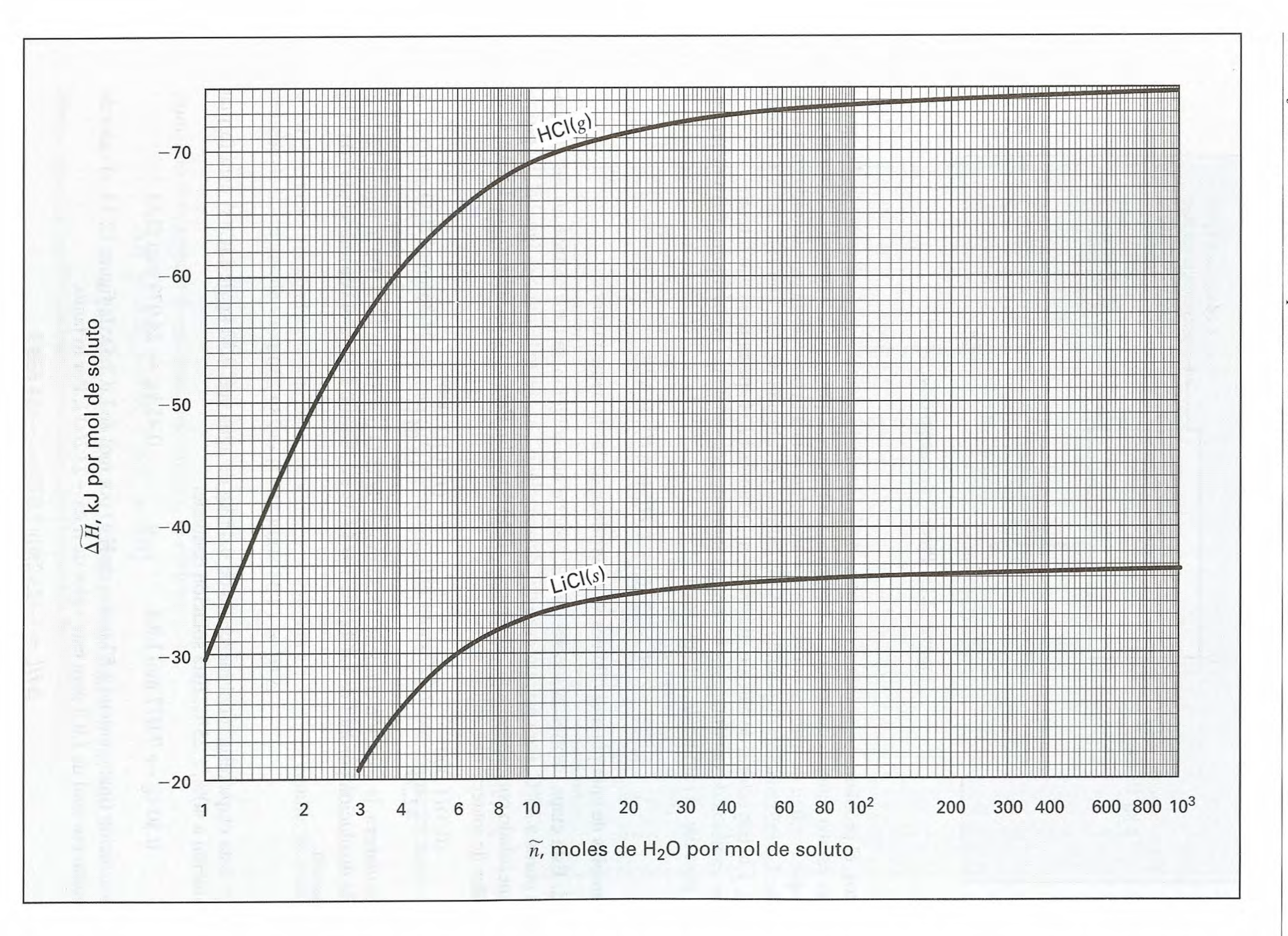


Figura 12.14: Calores de solución a 25°C. (Apoyada en información de "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, suppl. 2, 1982.)

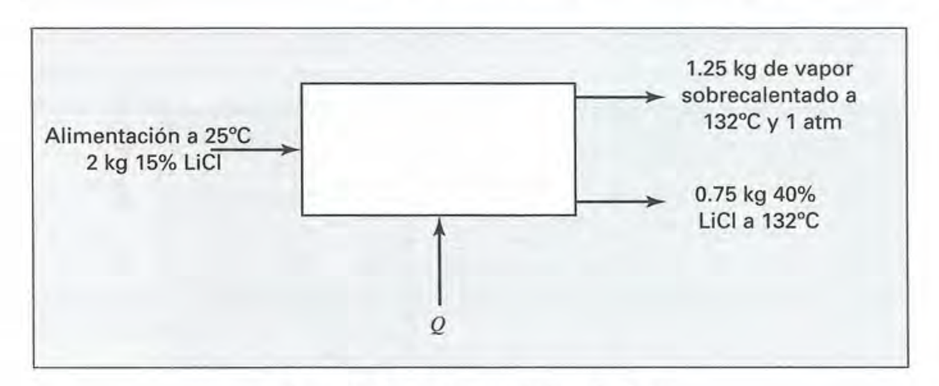


Figura 12.15: Proceso del ejemplo 12.5.

términos, el problema se reduce a encontrar ΔH^t a partir de la información disponible. Porque la entalpía es una función de estado, no importa la trayectoria que se utilice para el cálculo de ΔH^t, por lo que se elige de manera conveniente y sin referencia a la trayectoria real seguida en el evaporador. La información disponible son los calores de solución del LiCl en H_2O a 25°C (figura 12.14), y la trayectoria de cálculo, ilustrada en la figura 12.16, permite su uso directo.

Los cambios de entalpía para las etapas individuales señaladas en la figura 12.16 deben sumarse para dar el cambio de entalpía total:

$$\Delta H^t = \Delta H_a^t + \Delta H_b^t + \Delta H_c^t + \Delta H_d^t$$

Los cambios de entalpía individuales se determinan de la siguiente manera.

- ΔH_a^t: Esta etapa implica la separación de 2 kg de una solución de LiCl al 15% en sus componentes puros a 25°C. Para este proceso de "desmezclado", el efecto térmico es igual al del proceso de mezclado correspondiente, aunque de signo opuesto. Para 2 kg de solución de LiCl a 15%, los moles de materia que entran son:

$$\frac{(0.3)(1\,000)}{42.39} = 7.077 \text{ mol LiCl} \qquad \frac{(1.70)(1\,000)}{18.015} = 94.366 \text{ mol } H_2O$$

De esta manera, la solución contiene 13.33 moles de H_2O por mol de LiCl. De la figura 12.14 el calor de disolución por mol de LiCl para $\tilde{n} = 13.33$ es –33 800 J. Para el "desmezclado" de 2 kg de solución,

$$\Delta H_a^t = (+33\,800)(7.077) = 239\,250 \text{ J}$$

- ΔH_b^t: Esta etapa resulta del mezclado de 0.45 kg de agua con 0.30 kg de LiCl(s) para formar una solución a 40%, a 25°C. Esta solución contiene:

$$0.30 \text{ kg} \rightarrow 7.077 \text{ mol LiCl} \qquad \text{y} \qquad 0.45 \text{ kg} \rightarrow 24.979 \text{ mol } H_2O$$

Así, la solución final contiene 3.53 moles de H_2O por mol de LiCl. De la figura 12.14, el calor de la solución por mol de LiCl para este valor de $\tilde{n}$ es $-23\,260$ J. Por lo tanto,

$$\Delta H_b^t = (-23\,260)(7.077) = -164\,630 \text{ J}$$

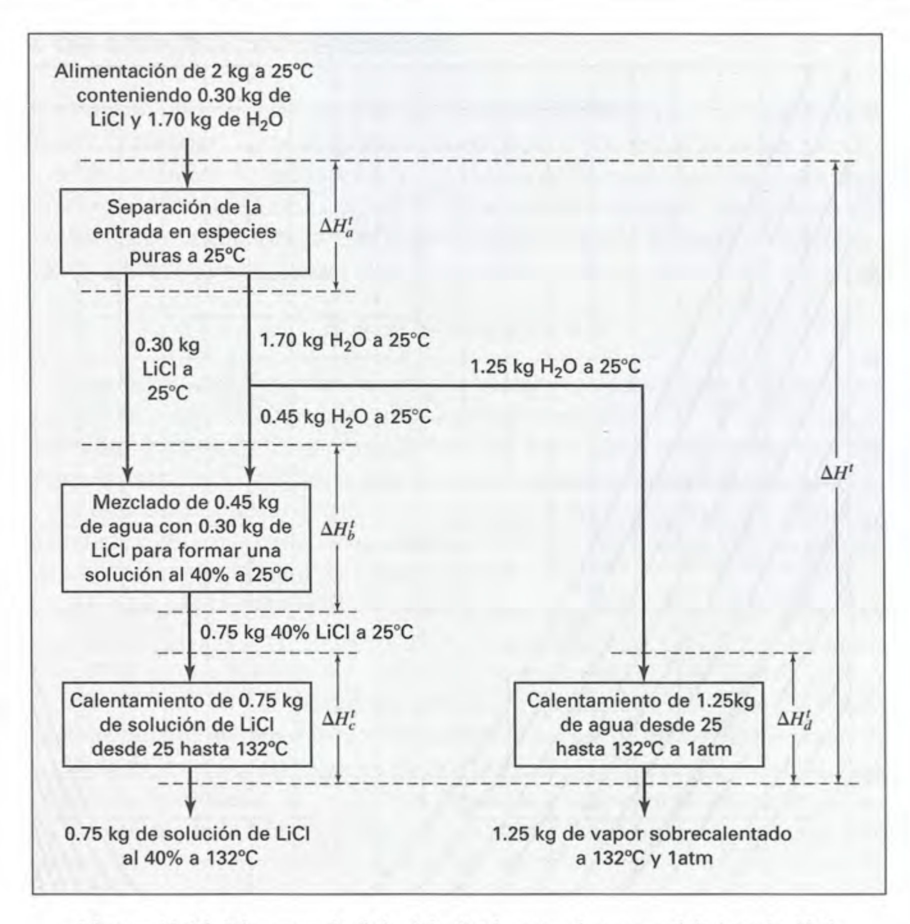


Figura 12.16: Diagrama de flujo del cálculo para el proceso del ejemplo 12.5.

- ΔH_c^t: Para esta etapa se calientan 0.75 kg de solución de LiCl al 40%, desde 25 hasta 132°C. Porque $\Delta H_c^t = mCp\Delta T$,

$$\Delta H_c^t = (0.75)(2.72)(132 - 25) = 218.28 \text{ kJ} \rightarrow 218\,280 \text{ J}$$

- ΔH_d^t: En esta etapa, el agua líquida se vaporiza y se calienta a 132°C. El cambio de entalpía se obtiene de las tablas de vapor:

$$\Delta H_d^t = (1.25)(2\,740.3 - 104.8) = 3\,294.4 \text{ kJ} \rightarrow 3\,294\,400 \text{ J}$$

Sumando los cambios de entalpía individuales, se obtiene:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_a^t + \Delta H_b^t + \Delta H_c^t + \Delta H_d^t \\ &= 239\,250 - 164\,630 + 218\,280 + 3\,294\,400 = 3\,587\,300 \text{ J}\end{aligned}$$

Por lo tanto, la rapidez de transferencia de calor requerida es $3\,587.3 \text{ kJ s}^{-1}$.

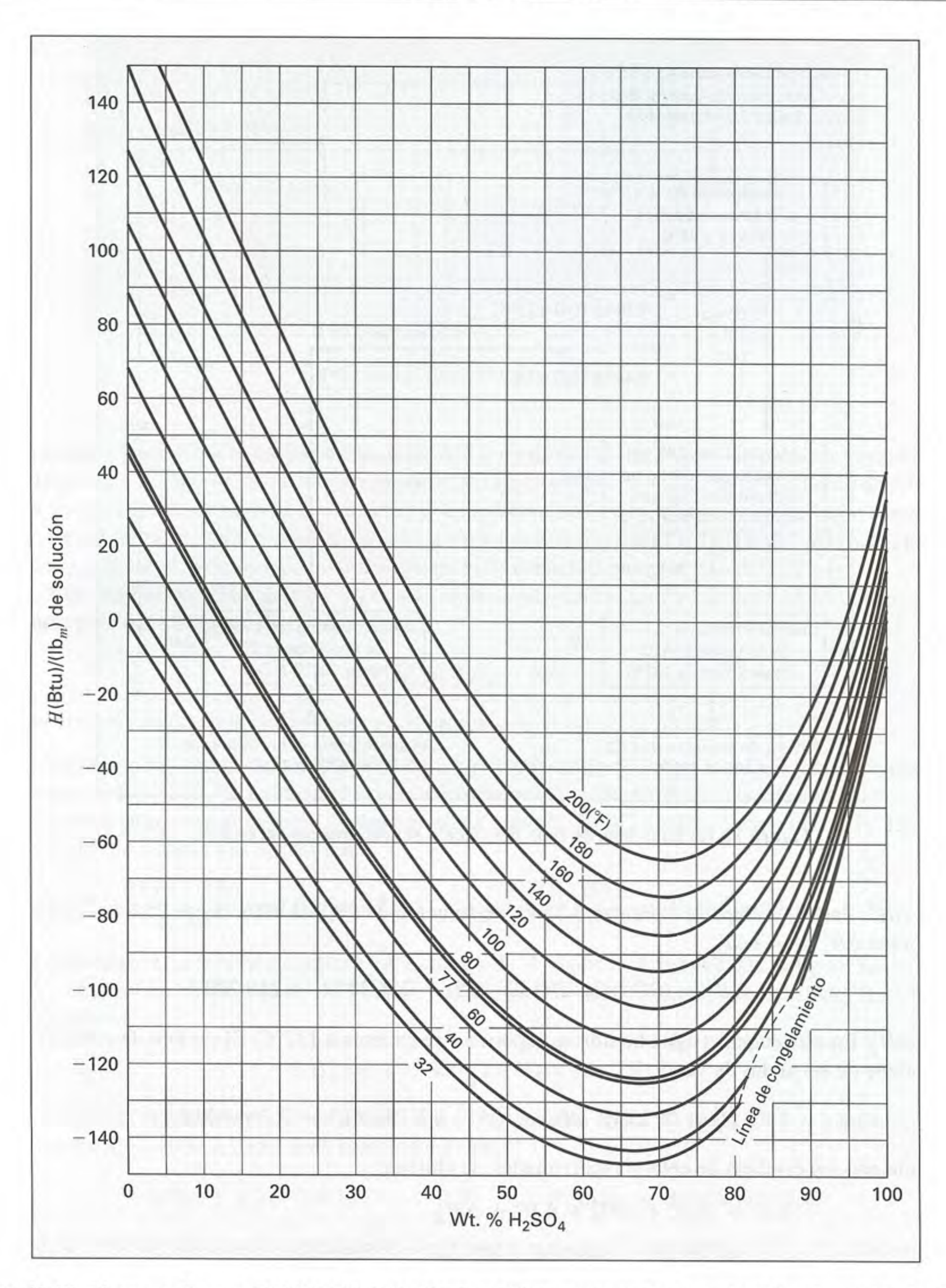


Figura 12.17: Diagrama *H x* para $H_2SO_4(1)/H_2O(2)$. (Vuelta a dibujar con permiso a partir de la información de W. D. Ross, *Chem. Eng. Prog.*, vol. 48, pp. 314 y 315, 1952.)

Diagramas de entalpía/concentración

El *diagrama de entalpía/concentración* ($H\,x$) es un método conveniente para representar la información de la entalpía en soluciones binarias. Estos diagramas son gráficas de la entalpía en función de la composición (fracción molar o fracción masa de una especie) con la temperatura como parámetro. La presión es una constante y se acostumbra a una atmósfera. La figura 12.17 muestra un diagrama parcial para el sistema H_2SO_4 / H_2O, donde los valores de la entalpía en este caso se dan por unidad de masa de *solución*. Por lo tanto, la ecuación (12.40) es aplicable directamente:

$$H = x_1 H_1 + x_2 H_2 + \Delta H \qquad (12.40)$$

Los valores de H para la solución dependen no sólo de los calores de mezclado, sino también de las entalpías H_1 y H_2 de las especies puras. Una vez que éstas se conocen para unas T y P conocidas, H se fija para todas las soluciones a las mismas T y P, porque ΔH tiene un valor único y mesurable para cada composición. Las entalpías absolutas son desconocidas, se eligen puntos arbitrarios como los ceros para las entalpías de las especies puras. Por esto, la *base* de un diagrama entalpía/concentración es $H_1 = 0$ para un cierto estado determinado de la especie 1, y $H_2 = 0$ para un cierto estado determinado de la especie 2. No se necesita seleccionar la misma temperatura para estos estados de ambas especies.

En el caso del diagrama $H_2SO_4(1)$ /$H_2O(2)$ que se muestra en la figura 12.17, $H_2 = 0$ para H_2O líquida pura en el punto triple [≈32(°F)] y $H_1 = 0$ para H_2SO_4 líquido puro a 25°C [77(°F)]. En este caso, la isoterma de 32(°F) termina en $H = 0$ en el borde del diagrama que representa el H_2O líquido puro, y la isoterma de 77(°F) termina en $H = 0$ en el otro borde del diagrama que representa H_2SO_4 puro. La ventaja de tomar $H = 0$ para el agua líquida pura en su punto triple es que ésta es la base de las tablas de vapor. En consecuencia, los valores de entalpía de las tablas de vapor es posible utilizarlas conjuntamente con los valores tomados del diagrama de entalpía/concentración. Si se utilizara alguna otra base para el diagrama, se tendría que aplicar una corrección a los valores de la tabla de vapor para colocarlos en la misma base que el diagrama.

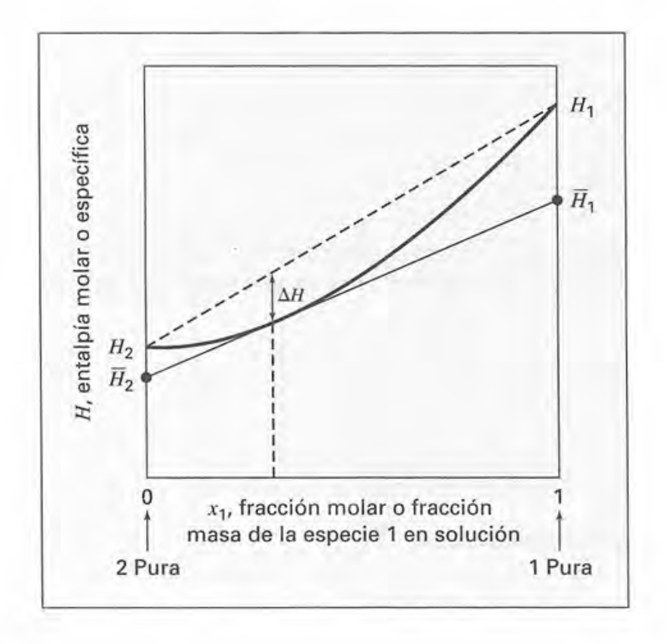


Figura 12.18: Construcciones gráficas sobre un diagrama $H\,x$.

Para una *solución ideal*, las isotermas en un diagrama de entalpía/concentración son líneas rectas que conectan la entalpía de la especie pura 2 en $x_1 = 0$, con la entalpía de la especie pura 1 en $x_1 = 1$, como se ilustra para una sola isoterma en la figura 12.18 por la línea discontinua. La curva continua representa una isoterma para una solución real. También se aprecia una línea tangente a partir de la cual se pueden determinar las entalpías parciales de acuerdo con las ecuaciones (11.15) y (11.16). Las ecuaciones (11.82) y (12.40) se combinan para dar $\Delta H = H - H^{id}$; ΔH por lo tanto es la distancia vertical entre la curva y la línea discontinua de la figura 12.18. En este caso, la isoterma real queda debajo de la isoterma de la solución ideal y ΔH es negativa en todas partes, lo cual significa que se emite calor siempre que se mezclan especies puras a una temperatura conocida para formar una solución a la misma temperatura. Se dice que el sistema es *exotérmico.* El H_2SO_4/H_2O es un ejemplo. Un sistema *endotérmico* es aquel en el que los calores de solución son positivos; en este caso se absorbe calor para mantener la temperatura constante. Un ejemplo es el sistema metanol/benceno.

Una característica de un diagrama de entalpía/concentración que lo hace particularmente útil es que todas las soluciones formadas por el mezclado adiabático de otras dos soluciones se representan por puntos que se encuentran sobre una línea recta que conecta los puntos que representan las soluciones iniciales. Esto se demuestra en la siguiente forma.

Consideremos que los superíndices a y b indican dos soluciones binarias iniciales, las cuales consisten en n^a y n^b moles, respectivamente. Consideremos, asimismo, que el superíndice c indica la solución final que se obtiene por la combinación simple de las soluciones a y b en un proceso adiabático. Es posible que este proceso sea un mezclado por cargas a presión constante o un proceso de flujo constante que no implique trabajo de flecha o cambio en las energías potencial o cinética. En cualquier caso, $\Delta H^t = Q = 0$ y el balance energético total es:

$$(n^a + n^b)H^c = n^a H^a + n^b H^b$$

Además, un balance de materia para la especie 1 es:

$$(n^a + n^b)x_1^c = n^a x_1^a + n^b x_1^b$$

Estas dos ecuaciones se pueden reordenar como:

$$n^a(H^c - H^a) = -n^b(H^c - H^b) \qquad\qquad n^a(x_1^c - x_1^a) = -n^b(x_1^c - x_1^b)$$

Dividiendo la primera ecuación por la segunda:

$$\frac{H^c - H^a}{x_1^c - x_1^a} = \frac{H^c - H^b}{x_1^c - x_1^b} \tag{A}$$

Ahora, el propósito será demostrar que los tres puntos, c, a y b representados por (H^c, x_1^c), (H^a, x_1^a) y (H^b, x_1^b) se ubican a lo largo de una línea recta en un diagrama $H\,x$. La ecuación para una línea recta en estas coordenadas es:

$$H = mx_1 + k \tag{B}$$

Si esta línea atraviesa los puntos a y b,

$$H^a = mx_1^a + k \qquad \text{y} \qquad H^b = mx_1^b + k$$

Cada una de estas ecuaciones se puede restar de la ecuación general, (B):

$$H - H^a = m(x_1 - x_1^a) \qquad\qquad H - H^b = m(x_1 - x_1^b)$$

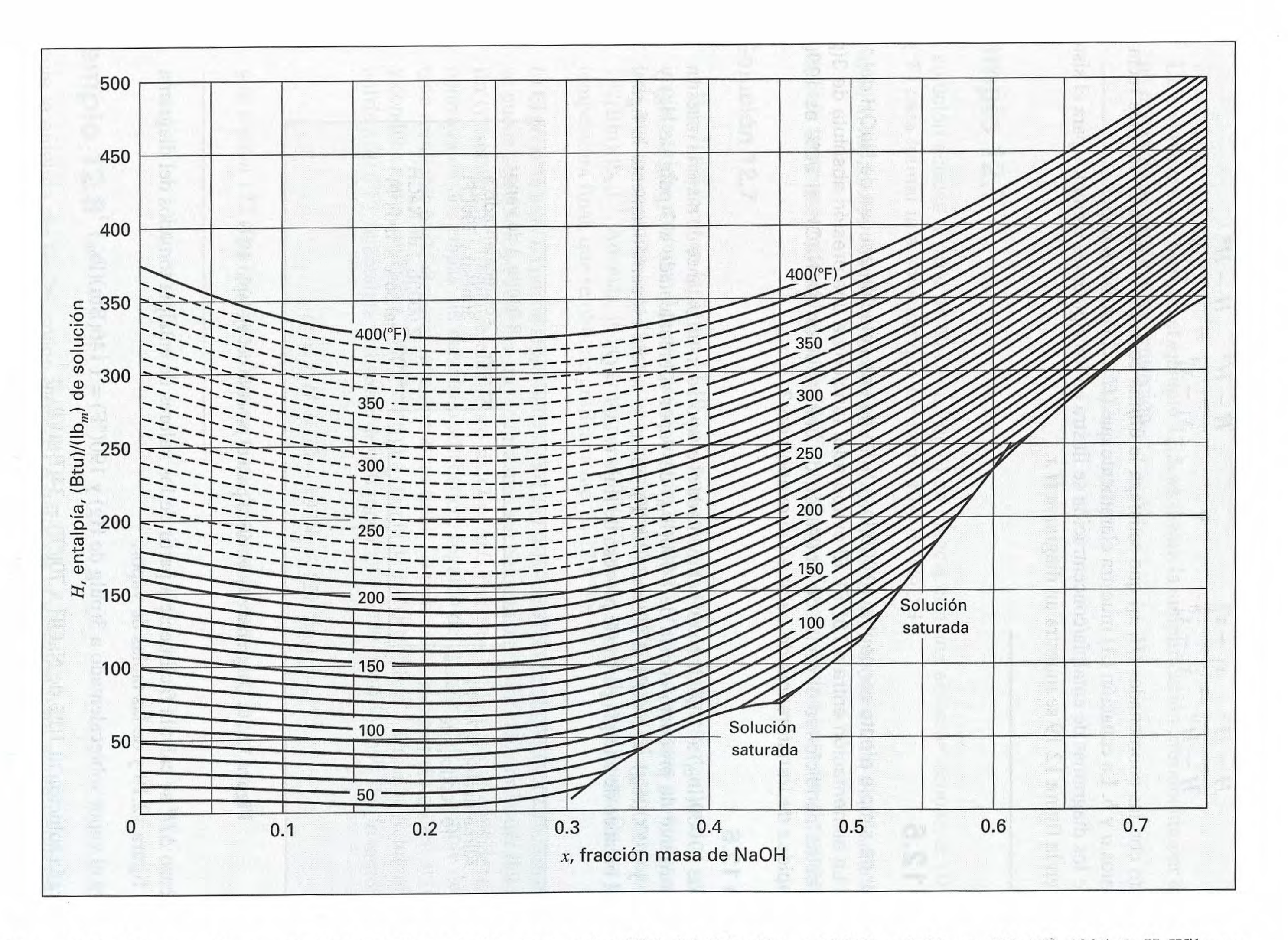


Figura 12.19: Diagrama H x para NaOH/H_2O. (Reproducida con permiso. W. L. McCabe, *Trans. AIChE.*, vol. 31, pp. 129-164, 1935; R. H. Wilson y W. L. McCabe, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 558-566, 1942.)

Al dividir la primera de estas entre la segunda, se obtiene:

$$\frac{H - H^a}{H - H^b} = \frac{x_1 - x_1^a}{x_1 - x_1^b} \qquad \text{o} \qquad \frac{H - H^a}{x_1 - x_1^a} = \frac{H - H^b}{x_1 - x_1^b}$$

Cualquier punto con las coordenadas (H, x_1) que satisfaga la última ecuación se halla en la línea recta que incluye los puntos a y b. La ecuación (A) muestra claramente que (H^c, x_1^c) es dicho punto.

El uso de los diagramas de entalpía/concentración se ilustra en los siguientes ejemplos para el sistema NaOH / H_2O; en la figura 12.19 se muestra un diagrama $H\,x$.

Ejemplo 12.6

Un evaporador de simple efecto concentra 10 000$(\text{lb}_\text{m})(\text{hr})^{-1}$ de una solución acuosa de NaOH del 10 al 50% en peso. La alimentación entra a 70(°F). El evaporador funciona a una presión absoluta de 3(pulg de Hg), y en estas condiciones el punto de ebullición de una solución de NaOH al 50% es 190(°F). ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor en el evaporador?

Solución 12.6

A partir de 10 000(lb_m) al 10% de NaOH alimentada al evaporador, un balance de materia muestra que la corriente de producto consta de 8 000(lb_m) de vapor sobrecalentado a 3(pulg de Hg) y 190(°F), y 2 000(lb_m) de NaOH al 50% a 190(°F), como lo señala esquemáticamente la figura 12.20. El balance de energía para este proceso de flujo es $\Delta H^t = Q$.

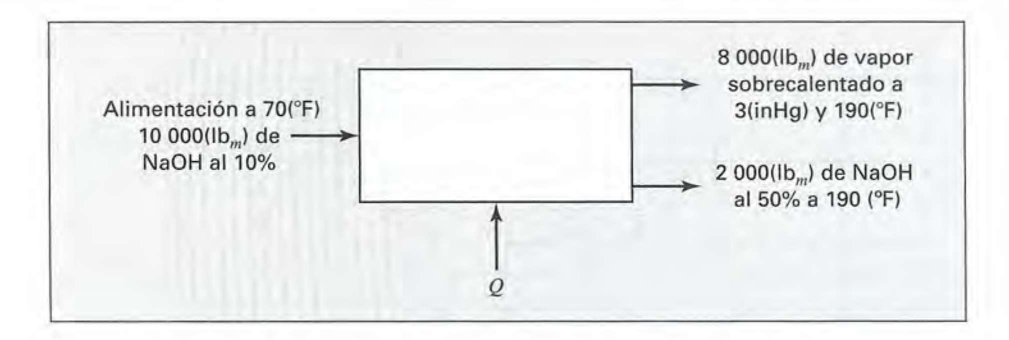


Figura 12.20: Diagrama esquemático para el proceso del ejemplo 12.6.

En este caso ΔH^t se calcula fácilmente a partir de los valores de entalpía tomados del diagrama Hx de la figura 12.19 y de las tablas de vapor:

- H para el vapor sobrecalentado a 3(pulg de Hg) y 190(°F) = 1 146$(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$
- H para la solución al 10% de NaOH a 70(°F) = 34$(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$
- H para la solución al 50% de NaOH a 190(°F) = 215$(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$

Así,
$$Q = \Delta H^t = (8\,000)(1\,146) + (2\,000)(215) - (10\,000)(34)$$
$$= 9\,260\,000(\text{Btu})(\text{hr})^{-1}$$

De comparar este caso con el ejemplo 12.5, se ilustra la simplificación introducida por el uso de un diagrama de entalpía/concentración.

Ejemplo 12.7

Una solución acuosa al 10% de NaOH a 70(°F) se mezcla con una solución acuosa al 70% de NaOH a 200(°F) para formar una solución que contiene 40% de NaOH.

a) Si la mezcla se realiza adiabáticamente, ¿cuál es la temperatura final de la solución?

b) Si la temperatura final fuera de 70(°F), ¿cuánto calor se elimina durante el proceso?

Solución 12.7

a) Una línea recta en la figura 12.19 que conecte los puntos que representan las dos soluciones iniciales, debe contener el punto que representa la solución final. La solución particular representada por un punto en esta línea a una concentración de 40% de NaOH tiene una entalpía de $192(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$. Además, la isoterma para 220(°F) pasa a través de este punto. De ese modo, la temperatura final, que se obtiene gráficamente, es 220(°F).

b) El proceso total no puede representarse por una sola línea recta en la figura 12.19. Sin embargo, se puede seleccionar cualquier trayectoria que sea conveniente para calcular la ΔH del proceso. En consecuencia, el balance energético da $Q = \Delta H$. Por esto, el proceso se considera como si ocurriera en dos etapas: un mezclado adiabático, seguido de un enfriamiento simple de la solución resultante hasta alcanzar la temperatura final. La primera etapa se considera en el inciso *a*), y conduce a una solución a 220(°F) con una etalpía de $192(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$. Cuando dicha solución se enfría a 70 (°F), la entalpía resultante de la figura 12.19 es 70 $(\text{Btu})(\text{lbm})^{-1}$. Por lo tanto,

$$Q = \Delta H = 70 - 192 = -122(\text{Btu})(\text{lb}_\text{m})^{-1}$$

y se *emiten* 122 (Btu) por cada libra de masa de solución formada.

Ejemplo 12.8

Calcule la entalpía del NaOH sólido a 68(°F) a partir de la utilizada para el diagrama de entalpía/concentración de $NaOH/H_2O$ de la figura 12.19.

Solución 12.8

Las isotermas del diagrama $H\,x$ para un sistema como el de NaOH / H_2O terminan en los puntos donde se alcanza el límite de solubilidad del sólido en agua. De esta manera, las isotermas de la figura 12.19 no se extienden hasta una fracción masa que represente el NaOH puro. En consecuencia, ¿cómo se selecciona la base del diagrama con respecto a NaOH? En el caso del agua, la base es $H_{H_2O} = 0$ para el agua líquida a 32(°F), consistente con la base de las tablas de vapor. Para el NaOH, la base es $\bar{H}_{NaOH} = 0$ para NaOH en una solución infinitamente diluida a 68(°F).

Lo anterior significa que la entalpía específica parcial del NaOH a dilución infinita (es decir, a $x_{NaOH} \to 0$) se fija arbitrariamente igual a cero a 68(°F). La interpretación gráfica es que el diagrama se construye de tal manera que una tangente trazada a la isoterma a 68(°F), en $x_{NaOH} = 0$ intercepta la ordenada $x_{NaOH} = 1$ (no mostrada) en una entalpía igual a cero. La selección de $\bar{H}^{\infty}_{NaOH}$ como cero a 68(°F) fija automáticamente los valores de la entalpía de NaOH en todos los otros estados.

En particular, la entalpía del NaOH sólido a 68(°F) puede calcularse para la base seleccionada. Si 1(lb_m) de NaOH sólido a 68(°F) se disuelve en una cantidad infinita de agua a 68(°F), y si la temperatura se mantiene constante por la extracción del calor de disolución, el resultado es una solución infinitamente diluida a 68(°F). Puesto que el agua es pura tanto en el estado inicial como en el final, no cambia su entalpía. El calor de la solución a 68(°F) es:

$$\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = \bar{H}^{\infty}_{NaOH} - H_{NaOH}$$

No obstante, $\bar{H}^{\infty}_{NaOH} = 0$ a 68(°F). Por lo tanto,

$$\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = -H_{NaOH} \qquad [68(°F)]$$

La entalpía del NaOH sólido a 68(°F), H_{NaOH}, es por lo tanto igual al negativo del calor de la solución de NaOH en una cantidad infinita de agua a 68(°F). Un valor reportado[17] para este calor de la solución a 25°C sobre la base de 1 mol de NaOH, es:

$$\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = -10\,637(\text{cal}) \qquad [25°C]$$

Si se ignora la diferencia en temperatura entre 25°C [77(°F)] y 68(°F), la entalpía del NaOH sólido a 68(°F) es:

$$H_{NaOH} = -\widetilde{\Delta H}^{\infty}_{NaOH} = \frac{-(-10\,637)(1.8)}{40.00} = 478.7(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$$

Este número representa la entalpía del NaOH sólido a 68(°F) con la misma base seleccionada para el diagrama de entalpía/concentración de NaOH / H_2O de la figura 12.19.

[17] M. W. Chase Jr., et. al., "JANAF Thermochemical Tables", 3a ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, suppl. 1, p. 1243, 1985.

Ejemplo 12.9

NaOH sólido a 70(°F) se mezcla con H_2O a 70(°F) para producir una solución que contiene 45% de NaOH a 70(°F). ¿Cuánto calor se debe transferir por cada libra de masa de solución formada?

Solución 12.9

De acuerdo con 1(lb_m) de solución al 45% de NaOH, se deben disolver 0.45(lb_m) de NaOH sólido en 0.55(lb_m) de H_2O. El balance de energía es $\Delta H = Q$. La entalpía de H_2O a 70(°F) se debe tomar de las tablas de vapor, o leerse de la figura 12.19 en $x_1 = 0$. En cualquier caso, $H_{H_2O} = 38(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. La entalpía del NaOH al 45% a 70(°F) se lee de la figura 12.19 como $H = 93(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. Se considera que la entalpía del NaOH sólido a 70(°F) es esencialmente la misma al valor calculado en el ejemplo anterior para 68(°F): $H_{NaOH} = 478.7(\text{Btu})(\text{lb}_m)^{-1}$. Por lo tanto, el calor *emitido* para cada libra de *masa* de la solución formada es:

$$Q = \Delta H = (1)(93) - (0.55)(38) - (0.45)(478.7) = -143(\text{Btu})$$

PROBLEMAS

12.1. El siguiente es un conjunto de información del EVL para el sistema metanol(1)/agua(2) a 333.15 K (extraído de K. Kurihara, *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, pp. 679-684, 1995):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
19.953	0.0000	0.0000	60.614	0.5282	0.8085
39.223	0.1686	0.5714	63.998	0.6044	0.8383
42.984	0.2167	0.6268	67.924	0.6804	0.8733
48.852	0.3039	0.6943	70.229	0.7255	0.8922
52.784	0.3681	0.7345	72.832	0.7776	0.9141
56.652	0.4461	0.7742	84.562	1.0000	1.0000

a) Basando los cálculos en la ecuación (12.1), encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste de G^E / RT a la información, y prepare un diagrama $P\ x\ y$ en el que se comparen los puntos experimentales con curvas calculadas a partir de la correlación.

b) Repita el inciso *a*) para la ecuación de van Laar.

c) Repita el inciso *a*) para la ecuación de Wilson.

d) Con el método de Barker, encuentre valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste a la información P-x_1. Prepare un diagrama que muestre las cantidades residuales δP y δy_1 graficados en función de x_1.

e) Repita el inciso *d*) para la ecuación de van Laar.
f) Repita el inciso *d*) para la ecuación de Wilson.

12.2. Si la ecuación (12.1) es válida para el EVL isotérmico en un sistema binario, demuestre que:

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{x_1=0} \geq -P_2^{\text{sat}} \qquad \left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{x_1=1} \leq P_1^{\text{sat}}$$

12.3. Lo siguiente es un conjunto de información del EVL para el sistema acetona(1)/metanol(2) a 55°C (extraído de D. C. Freshwater y K. A. Pike, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 12, pp. 179-183, 1967):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
68.728	0.0000	0.0000	97.646	0.5052	0.5844
72.278	0.0287	0.0647	98.462	0.5432	0.6174
75.279	0.0570	0.1295	99.811	0.6332	0.6772
77.524	0.0858	0.1848	99.950	0.6605	0.6926
78.951	0.1046	0.2190	100.278	0.6945	0.7124
82.528	0.1452	0.2694	100.467	0.7327	0.7383
86.762	0.2173	0.3633	100.999	0.7752	0.7729
90.088	0.2787	0.4184	101.059	0.7922	0.7876
93.206	0.3579	0.4779	99.877	0.9080	0.8959
95.017	0.4050	0.5135	99.799	0.9448	0.9336
96.365	0.4480	0.5512	96.885	1.0000	1.0000

a) Basando los cálculos en la ecuación (12.1), encuentre valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste de G^E / RT a la información, y prepare un diagrama P-x-y en el que se comparen los puntos experimentales con curvas calculadas a partir de la correlación.
b) Repita el inciso *a*) para la ecuación de van Laar.
c) Repita el inciso *a*) para la ecuación de Wilson.
d) Con el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros para la ecuación de Margules que proporcionen el mejor ajuste a los datos de P-x_1. Prepare un diagrama que muestre las cantidades residuales δP y δy_1 graficados en función de x_1.
e) Repita el inciso *d*) para la ecuación de van Laar.
f) Repita el inciso *d*) para la ecuación de Wilson.

12.4. La energía de Gibbs de exceso para los sistemas binarios que consisten de líquidos que no son muy diferentes en su naturaleza química se representa con una aproximación razonable mediante la ecuación:

$$G^E/RT = Ax_1x_2$$

donde A es función únicamente de la temperatura. Para tales sistemas, con frecuencia se observa que la relación de las presiones de vapor de las especies puras es casi constante sobre un intervalo considerable de temperaturas. Suponga que esta relación sea r y calcule el intervalo de valores de A, expresados como una función de r, para el cual es posible que no exista azeótropo. Suponga que la fase vapor es un gas ideal.

12.5. Para el sistema etanol(1)/cloroformo(2) a 50°C, los coeficientes de actividad muestran extremos interiores con respecto a la composición [véase la figura 12.9*e*)].

a) Pruebe que la ecuación de van Laar no puede representar este comportamiento.
b) La ecuación de Margules de dos parámetros puede representar este comportamiento, pero sólo para intervalos particulares de la relación A_{21} / A_{12}. ¿Cuáles son éstos?

12.6. La información del EVL para el éter metil *ter*-butílico(1)/diclorometano(2) a 308.15 K (extraídos de F. A. Mato, C. Berro y A. Péneloux, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, pp. 259-262, 1991) son los siguientes:

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
85.265	0.0000	0.0000	59.651	0.5036	0.3686
83.402	0.0330	0.0141	56.833	0.5749	0.4564
82.202	0.0579	0.0253	53.689	0.6736	0.5882
80.481	0.0924	0.0416	51.620	0.7676	0.7176
76.719	0.1665	0.0804	50.455	0.8476	0.8238
72.422	0.2482	0.1314	49.926	0.9093	0.9002
68.005	0.3322	0.1975	49.720	0.9529	0.9502
65.096	0.3880	0.2457	49.624	1.0000	1.0000

La información está bien correlacionada por la ecuación de Margules de tres parámetros [una extensión de la ecuación (12.9)]:

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - Cx_1x_2)x_1x_2$$

Esta ecuación implica las siguientes expresiones:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12} - C)x_1 + 3Cx_1^2]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21} - C)x_2 + 3Cx_2^2]$$

a) Basando los cálculos en la ecuación (12.1), encuentre los valores de los parámetros A_{12}, A_{21} y C que proporcionen el mejor ajuste de G^E / RT a la información.
b) Haga una gráfica de $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ y G^E / x_1x_2RT en función de x_1 que muestre tanto la correlación como los valores experimentales.
c) Elabore un diagrama *P-x-y* [véase la figura 12.7*a*)] que compare la información experimental con la correlación determinada en *a*).
d) Prepare un diagrama de la prueba de consistencia como el de la figura 12.8.
e) Con el método de Barker, encuentre los valores para los parámetros A_{12}, A_{21} y C que proporcionen el mejor ajuste a la información P-x_1. Prepare un diagrama que muestre los cantidades residuales δP y δy_1 graficados con respecto a x_1.

12.7. Ecuaciones análogas a las (11.15) y (11.16) son aplicables a las propiedades de exceso. Como $\ln \gamma_i$ es una propiedad parcial con respecto a G^E / RT, estas ecuaciones análogas pueden escribirse para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ en un sistema binario.

a) Escriba estas ecuaciones y aplíquelas a la ecuación (12.16) para demostrar que en efecto se obtienen las ecuaciones (12.17).

b) El procedimiento alternativo es aplicando la ecuación (11.96). Procediendo de la manera que se llegó a las ecuaciones (12.10), demuestre que las ecuaciones (12.17) se reproducen nuevamente.

12.8. A continuación se muestra un conjunto de información para el coeficiente de actividad de un sistema líquido binario calculado a partir de la información del EVL:

x_1	γ_1	γ_2	x_1	γ_1	γ_2
0.0523	1.202	1.002	0.5637	1.120	1.102
0.1299	1.307	1.004	0.6469	1.076	1.170
0.2233	1.295	1.006	0.7832	1.032	1.298
0.2764	1.228	1.024	0.8576	1.016	1.393
0.3482	1.234	1.022	0.9388	1.001	1.600
0.4187	1.180	1.049	0.9813	1.003	1.404
0.5001	1.129	1.092			

La inspección de estos valores experimentales sugiere que tienen *ruido*, pero la pregunta es si son *consistentes* y en consecuencia, posiblemente correctos en promedio.

a) Encuentre valores experimentales para G^E / RT y trace una gráfica de ellos junto con los valores experimentales de ln γ_1 y ln γ_2 en una sola gráfica.

b) Desarrolle una correlación válida para la dependencia con la composición por parte de G^E / RT y dibuje líneas en la gráfica del inciso *a*) que representen esta correlación para las tres cantidades ahí graficadas.

c) Aplique la prueba de consistencia descrita en el ejemplo 12.1 a esta información, y llegue a una conclusión con respecto a esta prueba.

12.9. Lo siguiente es información del EVL para el sistema acetonitrilo(l)/benceno(2) a 45°C (extraídos de I. Brown y F. Smith, *Austral. J. Chem.*, vol. 8, p. 62, 1955):

P/kPa	x_1	y_1	P/kPa	x_1	y_1
29.819	0.0000	0.0000	36.978	0.5458	0.5098
31.957	0.0455	0.1056	36.778	0.5946	0.5375
33.553	0.0940	0.1818	35.792	0.7206	0.6157
35.285	0.1829	0.2783	34.372	0.8145	0.6913
36.457	0.2909	0.3607	32.331	0.8972	0.7869
36.996	0.3980	0.4274	30.038	0.9573	0.8916
37.068	0.5069	0.4885	27.778	1.0000	1.0000

La información está bien correlacionados por la ecuación de Margules de tres parámetros (véase el problema 12.6).

a) Basando sus cálculos en la ecuación (12.l), encuentre los valores de los parámetros A_{12}, A_{21} y C que proporcionen el mejor ajuste de G^E / RT a la información.

b) Prepare una gráfica de ln γ_1, ln γ_2 y G^E / x_1x_2RT en función de x_1 que muestre tanto la correlación como los valores experimentales.

c) Confeccione un diagrama *P-x-y* [véase la figura 12.7*a*)] en el que se compare la información experimental con la correlación determinada en el inciso *a*).

d) Prepare un diagrama de prueba de consistencia como el de la figura 12.8.

e) Con el método de Barker, encuentre los valores de los parámetros A_{12}, A_{21} y C que proporcionen el mejor ajuste de la información P-x_1. Prepare un diagrama que muestre lss cantidades residuales, δP y δy_1 con respecto a x_1.

12.10. Un tipo inusual de comportamiento EVL a baja presión es el de *doble azeotropía*, en donde las curvas de rocío y de burbuja tienen forma de S, produciéndose de este modo para diferentes composiciones un azeótropo a presión mínima y uno a presión máxima. Suponiendo que se aplica la ecuación (12.11), determine bajo qué circunstancias resulta probable que ocurra una doble azeotropía.

12.11. Fundamente la regla empírica siguiente, apropiada para una mezcla binaria líquida *equimolar*:

$$\frac{G^E}{RT}(\text{equimolar}) \approx \frac{1}{8}\ln(\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty)$$

Los problemas 12.12 a 12.23 requieren de valores de los parámetrost para la ecuación de Wilson o la de NRTL para los coeficientes de actividad de la fase líquida. La tabla 12.5 da los valores de parámetro para ambas ecuaciones. Las ecuaciones de Antoine para la presión de vapor son conocidos en la tabla B.2, Apéndice B.

12.12. Elabore un diagrama *P-x-y* a t = 60°C, para uno de los sistemas binarios listados en la tabla 12.5, con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación de Wilson.

12.13. Elabore un diagrama *t-x-y* a P = 101.33 kPa, para uno de los sistemas binarios listados en la tabla 12.5, con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación de Wilson.

12.14. Elabore un diagrama *P-x-y* a t = 60°C, para uno de los sistemas binarios listados en la tabla 12.5, con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación NRTL.

12.15. Elabore un diagrama *t-x-y* a P = 101.33 kPa, para uno de los sistemas binarios listados en la tabla 12.5, con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación NRTL.

12.16. Para uno de los sistemas binarios listados en la tabla 12.5, con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación de Wilson, realice los siguientes cálculos:

a) *BUBL P:* t = 60°C, x_1 = 0.3.

b) *DEW P:* t = 60°C, y_1 = 0.3.

c) *P, T*–vaporización instantánea*:* t = 60°C, $P = (P_{\text{burbuja}} + P_{\text{rocío}})$, z_1 = 0.3.

d) Si existe un azeótropo a t = 60°C, encuentre P^{az} y $x_1^{az} = y_1^{az}$.

12.17. Desarrolle el problema anterior para la ecuación NRTL.

Tabla 12.5: Valores de los parámetros para las ecuaciones de Wilson y las NRTL

Los parámetros a_{12}, a_{21}, b_{12} y b_{21} tienen unidades de cal mol^{-1}, y V_1 y V_2 tienen unidades de cm^3 mol^{-1}. Los valores son los recomendados por Gmehling et al. *Vapor liquid equilibrium Data Collection.* Chemistry Data Series, vol. I parts Ia, Ib, 2c y 2e. DECHEMA, Frankfurt/Main, 1981-1988.

Sistema	V_1 / V_2	Ecuación de Wilson a_{12}	a_{21}	Ecuación NRTL b_{12}	b_{21}	α
Acetona(1)	74.05	291.27	1 448.01	631.05	1 197.41	0.5343
Agua(2)	18.07					
Metanol(1)	40.73	107.38	469.55	−253.88	845.21	0.2994
Agua(2)	18.07					
1-Propanol(1)	75.14	775.48	1 351.90	500.40	1 636.57	0.5081
Agua(2)	18.07					
Agua(1)	18.07	1 696.98	−219.39	715.96	548.90	0.2920
1,4-dioxano(2)	85.71					
Metanol(1)	40.73	504.31	196.75	343.70	314.59	0.2981
Acetonitrilo(2)	66.30					
Acenota(1)	74.05	−161.88	583.11	184.70	222.64	0.3084
Metanol(2)	40.73					
Metilacetato(1)	79.84	−31.19	813.18	381.46	346.54	0.2965
Metanol(2)	40.73					
Metanol(1)	40.73	1 734.42	183.04	730.09	1 175.41	0.4743
Benzeno(2)	89.41					
Etanol(1)	58.68	1 556.45	210.52	713.57	1 147.86	0.5292
Tolueno(2)	106.85					

12.18. Para uno de los sistemas binarios listados en la tabla 12.5, con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación de Wilson, realice los siguientes cálculos:

a) *BUBL T:* $P = 101.33$ kPa, $x_1 = 0.3$.
b) *DEW T:* $P = 101.33$ kPa, $y_1 = 0.3$.
c) *P, T*–vaporización instantánea*:* $P = 101.33$ kPa, $T = \frac{1}{2}(T_{\text{burbuja}} + T_{\text{rocío}})$, $z_1 = 0.3$.
d) Si existe un azeótropo a $P = 101.33$ kPa, encuentre T^{az} y $x_1{}^{az} = y_1{}^{az}$.

12.19. Desarrolle el problema anterior para la ecuación NRTL.

12.20. Para el sistema acetona(1)/metanol(2)/agua(3), con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación de Wilson, realice los siguientes cálculos:

a) *BULB P:* $t = 65°C$, $x_1 = 0.3$, $x_2 = 0.4$.

b) *DEW P:* $t = 65°C$, $y_1 = 0.3$, $y_2 = 0.4$.
c) *P, T* - vaporización instantánea*:* $t = 65°C$, $P = (P_{burbuja} + P_{rocío})$, $z_1 = 0.3$, $z_2 = 0.4$.

12.21. Desarrolle el problema anterior para la ecuación NRTL.

12.22. Para el sistema acetona(1)/metanol(2)/agua(3), con base en la ecuación (10.5) y en la ecuación de Wilson, realice los siguientes cálculos:

a) *BULB T:* $P = 101.33$ kPa, $x_1 = 0.3$, $x_2 = 0.4$.
b) *DEW T:* $P = 101.33$ kPa, $y_1 = 0.3$, $y_2 = 0.4$.
c) *P, T* - vaporización instantánea*:* $P = 101.33$ kPa, $T = \frac{1}{2}(P_{burbuja} + P_{rocío})$, $z_1 = 0.3$, $z_2 = 0.2$.

12.23. Desarrolle el problema anterior para la ecuación NRTL.

12.24. Se han reportado las siguientes expresiones para los coeficientes de actividad de las especies 1 y 2 en una mezcla líquida binaria a determinadas T y P:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2(0.273 + 0.096\, x_1) \qquad \ln \gamma_2 = x_1^2(0.273 - 0.096\, x_2)$$

a) Establezca la expresión implicada para G^E / RT.
b) *Genere* expresiones para ln γ_1 y ln γ_2 a partir del resultado del inciso *a*).
c) Compare los resultados del inciso *b*) con las expresiones reportadas para ln γ_1 y ln γ_2. Analice cualquier discrepancia. ¿Pueden ser correctas las expresiones reportadas?

12.25. Las posibles ecuaciones de correlación para ln γ_1 en un sistema binario líquido se dan a continuación. Para uno de estos casos determine mediante integración de la ecuación de Gibbs/Duhem [ecuación (11.100)], la ecuación correspondiente para ln γ_2. ¿Cuál es la ecuación correspondiente para G^E / RT? Observe que por su definición, $\gamma_i = 1$ para $x_i = 1$.

a) $\ln \gamma_1 = A x_2^2$; *b*) $\ln \gamma_1 = x_2^2(A + B x_2)$; *c*) $\ln \gamma_1 = x_2^2(A + B x_2 + C x_2^2)$.

12.26. A 25°C y a la presión atmosférica, el cambio de volumen de mezclado de combinaciones líquidas binarias de las especies 1 y 2 se da por la ecuación:

$$\Delta V = x_1 x_2 (45 x_1 + 25 x_2)$$

en donde ΔV está en cm^3 mol^{-1}. En estas condiciones, $V_1 = 110$ y $V_2 = 90$ cm^3 mol^{-1}. Calcule los volúmenes molares parciales $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$, en una mezcla que contiene 40 %mol de la especie 1 a las condiciones indicadas.

12.27. El cambio de volumen de mezclado (cm^3 mol^{-1}) para el sistema etanol(1)/éter metil butílico(2) a 25°C se da por la ecuación:

$$\Delta V = x_1 x_2[-1.026 + 0.220(x_1 - x_2)]$$

Si $V_1 = 58.63$ y $V_2 = 118.46$ cm^3 mol^{-1}, ¿qué volumen de la mezcla se forma cuando 750 cm^3 de la especie pura 1 se mezclan con 1 500 cm^3 de la especie 2 a 25°C? ¿Cuál sería el volumen si se formara una solución ideal?

12.28. Si se mezclan isotérmicamente $LiCl \cdot 2H_2O(s)$ y $H_2O(l)$ a 25°C para formar una solución que contenga 10 moles de agua por cada mol de LiCl, ¿cuál es el efecto térmico por mol de solución?

12.29. Si una solución líquida de HCl en agua, que contiene 1 mol de HCl y 4.5 moles de H_2O, absorbe 1 mol adicional de $HCl(g)$ a la temperatura constante de 25°C, ¿cuál es el efecto térmico?

12.30. ¿Cuál es el efecto térmico cuando 20 kg de $LiCl(s)$ se agregan a 125 kg de una solución acuosa que contiene 10% en peso de LiCl en un proceso isotérmico a 25°C?

12.31. Se elabora una solución de $LiCl / H_2O$ a 25°C mezclando *adiabáticamente* agua fría a 10°C con una solución al 20 %mol de $LiCl / H_2O$ a 25°C. ¿Cuál es la composición de la solución formada?

12.32. Se elabora una solución al 20 %mol de $LiCl / H_2O$ a 25°C mezclando una solución al 25 %mol de $LiCl / H_2O$ a 25°C con agua enfriada a 5°C. ¿Cuál es el efecto térmico en joules por mol de la solución final?

12.33. Una solución al 20 %mol de $LiCl / H_2O$ se prepara por seis diferentes procesos de mezclado:

a) Mezclar $LiCl(s)$ con $H_2O(l)$.
b) Mezclar $H_2O(l)$ con una solución al 25 %mol de $LiCl / H_2O$.
c) Mezclar $LiCl \cdot H_2O(s)$ con $H_2O(l)$.
d) Mezclar $LiCl(s)$ con una solución al 10 %mol de $LiCl / H_2O$.
e) Mezclar una solución al 25 %mol de $LiCl / H_2O$ con una solución al 10 %mol de $LiCl / H_2O$.
f) Mezclar $LiCl \cdot H_2O(s)$ con una solución al 10 %mol de $LiCl / H_2O$.

En todos los casos, el mezclado es isotérmico a 25°C. Para cada inciso determine el efecto térmico en $J\ mol^{-1}$ de la solución final.

12.34. Una masa de 12 $kg\ s^{-1}$ de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ junto con 15 $kg\ s^{-1}$ de agua, ambos a 25°C, alimentan a un tanque donde ocurre el mezclado. La solución que resulta pasa a través de un intercambiador de calor que ajusta su temperatura a 25°C. ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor en el intercambiador?

- Para $Cu(NO_3)_2$, $\Delta H°_{f298} = -302.9$ kJ.
- Para $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $\Delta H°_{f298} = -2\,110.8$ kJ.
- El calor de la solución de 1 mol de $Cu(NO_3)_2$ en agua a 25°C es –47.84 kJ, en este caso independiente de $\tilde{n}$ para los valores de interés.

12.35. Una solución líquida de LiCl en agua a 25°C contiene 1 mol de LiCl y 7 moles de agua. Si se disuelve isotérmicamente 1 mol de $LiCl \cdot 3H_2O(s)$ en esta solución, ¿cuál es el efecto térmico?

12.36. Se requiere producir una solución acuosa de LiCl mezclando $LiCl \cdot 2H_2O(s)$ con agua. El mezclado ocurre adiabáticamente y sin cambio en la temperatura a 25°C. Determine la fracción mol de LiCl en la solución final.

12.37. La información del Bureau of Standards (*J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 11, supl. 2, 1982) incluyen los siguientes calores de formación para 1 mol de $CaCl_2$ en agua a 25°C:

$CaCl_2$ en 10 mol H_2O	−862.74 kJ
$CaCl_2$ en 15 mol H_2O	−867.85 kJ
$CaCl_2$ en 20 mol H_2O	−870.06 kJ
$CaCl_2$ en 25 mol H_2O	−871.07 kJ
$CaCl_2$ en 50 mol H_2O	−872.91 kJ
$CaCl_2$ en 100 mol H_2O	−873.82 kJ
$CaCl_2$ en 300 mol H_2O	−874.79 kJ
$CaCl_2$ en 500 mol H_2O	−875.13 kJ
$CaCl_2$ en 1 000 mol H_2O	−875.54 kJ

A partir de esta información trace una gráfica de $\widetilde{\Delta H}$, el calor de disolución a 25°C de $CaCl_2$ en agua, en función de $\tilde{n}$, la relación molar del agua a $CaCl_2$.

12.38. Una solución líquida contiene 1 mol de $CaCl_2$ y 25 moles de agua. Con la información del problema 12.37, calcule el efecto térmico cuando se disuelve isotérmicamente 1 mol adicional de $CaCl_2$ en esta solución.

12.39. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ sólido se mezcla *adiabáticamente* con agua líquida a 25°C en un proceso continuo para formar una salmuera de 15% en peso de $CaCl_2$. Con los datos del problema 12.37, determine la temperatura de la solución de salmuera formada. El calor específico de una solución acuosa al 15% en peso de $CaCl_2$ y a 25°C es 3.28 kJ kg^{-1} $°C^{-1}$.

12.40. Considere un diagrama de $\widetilde{\Delta H}$, el calor de disolución basado en 1 mol de soluto (especie l), en función de $\tilde{n}$, los moles de solvente por mol de soluto, a T y P constantes. La figura 12.14 es un ejemplo de tal diagrama, excepto que el considerado en este caso tiene una escala lineal en lugar de logarítmica a lo largo de la abscisa. Trace una tangente a la curva $\widetilde{\Delta H}$ en función de $\tilde{n}$ que pase por la ordenada de un punto I.

a) Pruebe que la pendiente de la tangente en un punto particular es igual a la entalpía de exceso parcial del solvente en una solución con la composición representada por $\tilde{n}$; es decir, confirme que:

$$\frac{d\widetilde{\Delta H}}{d\tilde{n}} = \bar{H}_2^E$$

b) Pruebe que el punto I es igual a la entalpía de exceso parcial del soluto en la misma solución; es decir, compruebe que:

$$I = \bar{H}_1^E$$

12.41. Suponga que ΔH para un sistema particular de soluto(1)/solvente(2) se representa por la ecuación:

$$\Delta H = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \tag{A}$$

Relacione el comportamiento de una gráfica $\widetilde{\Delta H}$ vs. $\tilde{n}$, con las características de esta ecuación. Específicamente, reescriba la ecuación (*A*) en la forma $\widetilde{\Delta H}(\tilde{n})$ y a continuación compruebe que:

a) $\lim_{\tilde{n}\to 0} \widetilde{\Delta H} = 0.$

b) $\lim_{\tilde{n}\to \infty} \widetilde{\Delta H} = A_{12}$

c) $\lim_{\tilde{n}\to 0} d\widetilde{\Delta H}/d\tilde{n} = A_{21}$

12.42. Si el calor de mezclado a la temperatura t_0 es ΔH_0 y si el calor de mezclado de la misma solución a la temperatura t es ΔH, demuestre que los dos calores de mezclado están relacionados por:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{t_0}^{t} \Delta C_P \, dt$$

donde ΔC_P es el cambio de la capacidad calorífica de mezclado, definido por la ecuación (12.29).

12.43. ¿Cuál es el efecto térmico cuando 150(lb_m) de H_2SO_4 se mezclan con 350(lb_m) de una solución acuosa que contiene 25% en peso de H_2SO_4 en un proceso isotérmico a 100(°F)?

12.44. Para una solución acuosa al 50% en peso de H_2SO_4 a 140(°F), ¿cuál es la entalpía de exceso H^E en (Btu)(lb_m)$^{-1}$?

12.45. Una masa de 400(lb_m) de solución acuosa al 35% en peso de NaOH a 130(°F), se mezcla con 175(lb_m) de solución al 10% en peso a 200(°F).

a) ¿Cuál es el efecto térmico si la temperatura final es 80(°F)?

b) Si el mezclado es adiabático, ¿cuál es la temperatura final?

12.46. Un evaporador de simple efecto concentra una solución acuosa de H_2SO_4 de 20 a 70% en peso. La relación y temperatura de la alimentación son 25(lb_m)(s)$^{-1}$ y 80(°F), respectivamente. El evaporador se mantiene a una presión absoluta de 1.5(psia), a la cual el punto de ebullición del H_2SO_4 al 70% es 217(°F). ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor en el evaporador?

12.47. ¿Qué temperatura resulta cuando suficiente NaOH(*s*) a 68(°F) se disuelve de manera adiabática en una solución acuosa al 10% en peso de NaOH, originalmente a 80(°F), para llevar la concentración hasta 35%?

12.48. ¿Cuál es el efecto térmico cuando suficiente $SO_3(l)$ a 25°C reacciona con H_2O a 25°C para dar una solución al 50% en peso de H_2SO_4 a 60°C?

12.49. Una masa de 140(lb_m) de solución al 15% en peso de H_2SO_4 en agua a 160(°F) se mezcla a la presión atmosférica con 230(lb_m), al 80% en peso de H_2SO_4 a 100(°F). Durante el proceso, una cantidad de calor de 20 000(Btu) se transfiere desde el sistema. Calcule la temperatura de la solución producida.

12.50. Un tanque aislado, abierto a la atmósfera, contiene 1 500(lb$_m$) de ácido sulfúrico al 40% en peso a 60(°F). Se calienta a 180(°F) por inyección a presión de vapor saturado a 1(atm), el cual se condensa completamente durante el proceso. ¿Cuánto vapor se requiere, y cuál es la concentración final de H_2SO_4 en el tanque?

12.51. Se estrangula vapor saturado de 40(psia) hasta 1(atm) y se mezcla adiabáticamente con (y se condensa por) ácido sulfúrico al 45% en peso a 80(°F), en un proceso de flujo que aumenta la temperatura del ácido a 160(°F). ¿Cuánto vapor se requiere por cada libra de *masa* del ácido que entra y cuál es la concentración del ácido caliente?

12.52. Una carga de solución al 40% en peso, de NaOH, en agua a la presión atmosférica y 80(°F) se calienta en un tanque aislado por inyección a presión de vapor a través de una válvula conectada a una línea que contiene vapor saturado a 35(psia). Se detiene el proceso cuando la solución de NaOH alcanza una concentración de 38% en peso. ¿A qué temperatura ocurre esto?

12.53. Para una solución acuosa al 35% en peso de H_2SO_4 a 100(°F), ¿cuál es el calor de mezclado ΔH en (Btu)(lb$_m$)$^{-1}$?

12.54. Si H_2SO_4 líquido puro a 80(°F) se agrega adiabáticamente al agua líquida pura a 80(°F) para formar una solución al 40% en peso, ¿cuál es la temperatura final de la solución?

12.55. Una solución líquida que contiene 2(lb mol) de H_2SO_4 y 15(lb mol) de H_2O a 100(°F) absorbe 1(lb mol) de $SO_3(g)$, también a 100(°F), formando una solución más concentrada de ácido sulfúrico. Si el proceso ocurre isotérmicamente, determine el calor transferido.

12.56. Calcule el calor de mezclado ΔH de ácido sulfúrico en agua y las entalpías específicas parciales de H_2SO_4 y H_2O para una solución que contiene 65% en peso de H_2SO_4 a 77(°F).

12.57. Se sugiere enfriar una corriente de solución al 75% en peso de ácido sulfúrico a 140(°F) diluyéndolo con agua enfriada a 40(°F). Calcule la cantidad de agua que se debe agregar a 1(lb$_m$) de ácido al 75% antes de que ocurra realmente el enfriamiento por debajo de 140(°F).

12.58. Los líquidos siguientes, todos a presión atmosférica y 120(°F), se mezclan: 25(lb$_m$) de agua pura, 40(lb$_m$) de ácido sulfúrico puro y 75(lb$_m$) de ácido sulfúrico al 25% en peso.

a) ¿Cuánto calor se libera si el mezclado es isotérmico a 120(°F)?

b) El proceso de mezclado se realiza en dos etapas: primera, se mezclan ácido sulfúrico puro y la solución al 25% en peso y se extrae el calor total del inciso *a*); segunda, el agua pura se agrega adiabáticamente. ¿Cuál es la temperatura de la solución intermedia formada en la primera etapa?

12.59. Una cantidad grande de solución acuosa muy diluida de NaOH se neutraliza añadiendo la cantidad estequiométrica de una solución acuosa al 10 %mol de HCl. Estime el efecto térmico por mol de NaOH neutralizado si el tanque se mantiene a 25°C y 1(atm) y la reacción de neutralización se lleva hasta su terminación. Información:

- Para NaCl, $\lim_{\tilde{n}\to\infty} \widetilde{\Delta H} = 3.88 \text{ kJ mol}^{-1}$
- Para NaOH, $\lim_{\tilde{n}\to\infty} \widetilde{\Delta H} = -44.50 \text{ kJ mol}^{-1}$

12.60. Una cantidad grande de solución acuosa muy diluida de HCl se neutraliza añadiendo la cantidad estequiométrica de una solución acuosa al 10 %mol de NaOH. Estime el efecto térmico por mol de HCl neutralizado si el tanque se mantiene a 25°C y 1(atm) y la reacción de neutralización se lleva hasta su terminación.

- Para NaCl, $\lim_{\tilde{n}\to\infty} \widetilde{\Delta H} = 3.88 \text{ kJ mol}^{-1}$

12.61. *a*) Por medio de las ecuaciones (11.15) y (11.16), escritas para propiedades de exceso, demuestre que para un sistema binario:

$$\bar{M}_1^E = x_2^2\left(\mathcal{M} + x_1\frac{d\mathcal{M}}{dx_1}\right) \qquad \text{y} \qquad \bar{M}_2^E = x_1^2\left(\mathcal{M} - x_2\frac{d\mathcal{M}}{dx_1}\right)$$

donde
$$\mathcal{M} \equiv \frac{M^E}{x_1 x_2}$$

b) Marcar en una sola gráfica los valores de H^E/x_1x_2, $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$ determinados a partir de los siguientes datos de calor de mezclado para el sistema H_2SO_4(1)/H_2O(2) a 25°C:

x_1	$-\Delta H$/kJ kg^{-1}	x_1	$-\Delta H$/kJ kg^{-1}
0.10	73.27	0.70	320.98
0.20	144.21	0.80	279.58
0.30	208.64	0.85	237.25
0.40	262.83	0.90	178.87
0.50	302 84	0.95	100.71
0.60	323.31		

x_1 = fracción de masa H_2SO_4

Explique con referencia a estas gráficas por qué el ácido sulfúrico es diluido al agregar ácido al agua en vez de agua al ácido.

12.62. Se agrega una solución acuosa de 90% en peso de H_2SO_4 a 25°C por un periodo de seis horas a un tanque que contiene 4 000 kg de agua pura también a 25°C. La concentración final de ácido en el tanque es de 50% en peso. El contenido del tanque se enfría continuamente para mantener una temperatura de 25°C constante. Ya que el sistema de enfriamiento se diseñó para una rapidez de transferencia de calor constante, esto requiere la adición de ácido a una proporción variable. Determine la proporción instantánea de 90% de ácido como función del tiempo, y grafique esta proporción (kg s^{-1}) en función del tiempo. Los datos del problema anterior pueden ajustarse a una ecuación cúbica mediante la expresión H^E/x_1x_2 como función de x_1, y en tal caso las ecuaciones del problema anterior proporcionan las expresiones para $\bar{H}_1^E$ y $\bar{H}_2^E$.

12.63. Desarrolle la ecuación (12.35) para ΔS^{id} mediante la adecuada aplicación de las ecuaciones (5.41) y (5.42) para un proceso de mezclado.

12.64. Veinte mil (20 000) $(\text{lb}_m)(\text{hr})^{-1}$ de una solución de 80% en peso de H_2SO_4 en agua a 120(°F) se diluye de manera continua con agua fría a 40(°F) para producir una corriente que contiene 50% en peso de H_2SO_4 a 140(°F).

a) ¿Cuál es la relación de flujo de masa del agua de enfriamiento en $(\text{lb}_m)(\text{hr})^{-1}$?
b) ¿Cuál es la rapidez de transferencia de calor en $(\text{Btu})(\text{hr})^{-1}$ para el proceso de mezclado? ¿El calor se agrega o se elimina?
c) Si el mezclado ocurre de manera *adiabática*, ¿cuál sería la temperatura de la corriente de productos? Suponga las mismas condiciones de entrada y la misma composición del producto que en el inciso *b*).

12.65. Un tanque de almacenamiento contiene un líquido orgánico pesado. El análisis químico muestra que el líquido contiene 600 ppm (en base molar) de agua. Se propone reducir la concentración del agua a 50 ppm mediante la ebullición del contenido del tanque a presión atmosférica constante. Ya que el agua es más ligera que el líquido orgánico, el vapor será abundante en agua; en tanto, la eliminación continua de vapor sirve para reducir el contenido de agua del sistema. Calcule el porcentaje de pérdida del líquido orgánico (en base molar) en el proceso de evaporación. Haga un comentario acerca de las bondades del propósito.

Sugerencia: Diseñe el sistema agua(1)/orgánico(2) y haga balances molares en estado no estacionario (no constante) para el agua y para el agua + el orgánico. Establezca todas las suposiciones.

Datos: T_{n2} = punto de ebullición normal del orgánico = 130°C.
$\gamma_1^\infty = 5.8$ para el agua en fase líquida a 130°C.

12.66. Los datos EVL binarios por lo general se miden a T y P constantes. Los datos isotérmicos son preferidos para la determinación de una correlación para G^E para la fase líquida. ¿Por qué?

12.67. Considere el siguiente modelo para G^E/RT:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = \left(x_1 A_{21}^k + x_2 A_{12}^k\right)^{1/k}$$

De hecho, esta ecuación representa una *familia* de expresiones de dos parámetros para G^E/RT; la especificación de k deja a A_{12} y A_{21} como parámetros libres.

a) Encuentre expresiones generales para $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ para cualquier k.
b) Muestre que $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$ y $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$ para cualquier k.
c) Adaptar el modelo para los casos donde k es igual a $-\infty$, -1, 0, $+1$ y $+\infty$. Dos de los casos deberían generar resultados conocidos. ¿Cuáles serían?

12.68. Un alcoholímetro mide el % en volumen de etanol en los gases exhalados desde los pulmones. La calibración lo relaciona con el % en volumen de etanol en el torrente sanguíneo. Utilice los conceptos de EVL para desarrollar una relación aproximada entre las dos cantidades. Se requieren numerosas suposiciones; cuando sea posible, establezca y justifique las que considere necesarias.

12.69. La tabla 12.5 proporciona los valores de parámetros para la ecuación de Wilson para el sistema acetona(1)/metanol(2). Calcule los valores de ln γ_1^∞ y ln γ_2^∞ a 50°C. Haga la comparación con los valores sugeridos por la figura 12.9*b*). Repita el ejercicio con la ecuación NRTL.

12.70. Para un sistema binario, deducir la expresión para H^E incluida por la ecuación de Wilson para G^E/RT. Demuestre que la capacidad calorífica de exceso $C_P{}^E$ implícita es forzosamente *positiva*. Recuerde que, de acuerdo con la ecuación (12.24), los parámetros de Wilson dependen de T.

12.71. Se tiene disponible un solo punto de datos P-x_1-x_2 para un sistema binario a 25°C. De estos datos calcule lo siguiente:

a) La presión total y composición en fase vapor a 25°C para una mezcla líquida equimolar.
b) Si la azeotropía es probable a 25°C.

Datos: A 25°C, $P_1{}^{sat} = 183.4$ y $P_2{}^{sat} = 96.7$ kPa
Para $x_1 = 0.253$, $y_1 = 0.456$ y $P = 139.1$ kPa

12.72. Se tiene disponible un solo punto de datos P-x_1 para un sistema binario a 35°C. De estos datos calcule lo siguiente:

a) El valor que corresponde a y_1.
b) La presión total a 35°C para una mezcla líquida equimolar.
c) Si la azeotropía es probable a 35°C.

Datos: A 35°C, $P_1{}^{sat} = 120.2$ y $P_2{}^{sat} = 73.9$ kPa
Para $x_1 = 0.389$, $P = 108.6$ kPa

Capítulo 13

Equilibrio en reacción química

La transformación de materias primas en productos con valor agregado a través de reacciones químicas es una aplicación importante; y se obtiene un amplio conjunto de productos comerciales por síntesis química. Ácido sulfúrico, amoniaco, etileno, propileno, ácido fosfórico, cloro, ácido nítrico, urea, benceno, metanol, etanol y etilenglicol, son ejemplos de los productos químicos que Estados Unidos produce en miles de millones de kilogramos anualmente. Éstos a su vez se usan en la fabricación a gran escala de fibras, pinturas, detergentes, plásticos, goma, papel, fertilizantes, insecticidas, etc. Por ello resulta apremiante la necesidad de que el ingeniero químico se familiarice con el diseño y la operación de los reactores químicos.

Tanto la rapidez como la conversión de equilibrio de una reacción química dependen de la temperatura, presión y composición de los reactivos. Con frecuencia, sólo se logra una rapidez de reacción razonable utilizando un catalizador adecuado. Por ejemplo, la rapidez de oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre, se realiza con pentóxido de vanadio como catalizador, es apreciable a casi 300°C y se incrementa a temperaturas más altas. Con base sólo en la rapidez, se operaría el reactor a la temperatura más alta posible. No obstante, la conversión de equilibrio a trióxido de azufre disminuye al aumentar la temperatura, reduciéndose desde casi 90% a 520°C hasta 50% a casi 680°C. Dichos valores representan las conversiones máximas posibles sin tomar en cuenta al catalizador o la rapidez de la reacción. La conclusión evidente es que tanto el equilibrio como la rapidez se deben considerar en el aprovechamiento de las reacciones químicas para fines comerciales. Aunque las *velocidades* de reacción no sean susceptibles de tratamiento termodinámico, las conversiones de equilibrio sí lo son. Debido a eso, el propósito de este capítulo es determinar el efecto de la temperatura, la presión y la composición inicial en las conversiones de equilibrio de las reacciones químicas.

Un gran número de reacciones industriales no se llevan al equilibrio; en tal caso el diseño del reactor se basa principalmente en la rapidez de la reacción. No obstante, es posible que la elección de las condiciones de operación esté influida por consideraciones de equilibrio. Además, la conversión de equilibrio de una reacción proporciona un propósito por el cual se observan las ventajas de un proceso; de igual manera, se puede establecer si es digna de atención una investigación experimental para un proceso nuevo. Por ejemplo, si el análisis termodinámico indica que en el equilibrio sólo es posible un rendimiento de 20% y es necesario un rendimiento de 50% para que el proceso sea económicamente atractivo, no se justifica el estudio experimental. Por otra parte, si el rendimiento en el equilibrio es de 80%, se puede invertir en un programa experimental para establecer la rapidez de la reacción en diversas condiciones de operación (catalizador, temperatura, presión, etcétera).

La estequiometría de la reacción se considera en la sección 13.1 y el equilibrio de la reacción, en la sección 13.2. En la sección 13.3 se introduce la constante de equilibrio y en las secciones 13.4 y 13.5 se examina su dependencia con la temperatura y su evaluación. En la sección 13.6 se desarrolla la conexión entre

la constante de equilibrio y la composición . En la sección 13.7 se establecen los cálculos de la conversión de equilibrio para reacciones únicas. La sección 13.8 retoma la regla de la fase; el equilibrio de reacciones múltiples se considera en la sección 13.9;[1] por último, en la sección 13.10 se presenta un análisis preliminar de la celda de combustible.

13.1 COORDENADA DE LA REACCIÓN

La reacción química general escrita en la sección 4.6 es:

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 + \cdots \rightarrow |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4 + \cdots \tag{13.1}$$

donde $|\nu_i|$ es un coeficiente estequiométrico y A_i representa una fórmula química. Al mismo ν_i se le conoce como un *número* estequiométrico, y por la convención de signos de la sección 4.6 es:

positivo (+) *para un producto* y *negativo* (–) *para un reactivo*

Así para la reacción, $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

los números estequiométricos son:

$$\nu_{CH_4} = -1 \qquad \nu_{H_2O} = -1 \qquad \nu_{CO} = 1 \qquad \nu_{H_2} = 3$$

El número estequiométrico para una especie inerte es cero.

Al avanzar la reacción representada por la ecuación (13.1), los *cambios* en los números de mol de las especies presentes son directamente proporcionales a los números estequiométricos. Por esto, para la reacción anterior, si 0.5 mol CH_4 desaparece por la reacción, también lo hace 0.5 mol H_2O; de modo simultáneo se forman 0.5 mol CO y 1.5 mol H_2. Aplicado a una cantidad diferencial de reacción, este principio proporciona las ecuaciones:

$$\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_1}{\nu_1} \qquad \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_1}{\nu_1} \qquad \text{etc.}$$

La lista continúa para incluir a todas las especies. La comparación de estas ecuaciones produce:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots$$

Como todos los términos son iguales, se identifican colectivamente mediante un valor único que representa una medida de la reacción. Por esto, una **definición** de $d\varepsilon$ se da por la ecuación:

$$\boxed{\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = \cdots \equiv d\varepsilon} \tag{13.2}$$

[1] Para un tratamiento completo del equilibrio en las reacciones químicas, véase W. R. Smith y R. W, Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1982.

Por lo tanto, la relación general entre un cambio diferencial dn_i y $d\varepsilon$ es:

$$\boxed{dn_i = \nu_i \, d\varepsilon \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{13.3}$$

Esta nueva variable ε, llamada *coordenada de la reacción*, caracteriza a la extensión o grado al cual ha tenido lugar una reacción.[2] La ecuación (13.3) únicamente define los *cambios* en ε respecto a los cambios en un número de mol. La definición de ε en sí misma depende de una aplicación específica de igualar su valor a *cero* para el estado inicial del sistema previo a la reacción. En estos términos, la integración de la ecuación (13.3) desde un estado inicial antes de la reacción donde $\varepsilon = 0$ y $n_i = n_{i0}$ hasta un estado que se alcanza después de una medida arbitraria de reacción, da:

$$\int_{n_{i_0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon$$

o

$$n_i = n_{i_0} + \nu_i \varepsilon \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{13.4}$$

Al sumar sobre todas las especies se obtiene:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i_0} + \varepsilon \sum_i \nu_i$$

o

$$n = n_0 + \nu \varepsilon$$

donde

$$n \equiv \sum_i n_i \qquad n_0 \equiv \sum_i n_{i_0} \qquad \nu \equiv \sum_i \nu_i$$

De ese modo, las fracciones mol y_i de las especies presentes se relacionan con ε por:

$$\boxed{y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i_0} + \nu_i \varepsilon}{n_0 + \nu \varepsilon}} \tag{13.5}$$

La aplicación de esta ecuación se ilustra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 13.1

Para un sistema en el que ocurre la reacción siguiente,

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

Suponga que están presentes inicialmente 2 mol de CH_4, 1 mol de H_2O, 1 mol de CO y 4 mol de H_2. Establezca las expresiones para las fracciones mol y_i como funciones de ε.

[2] La coordenada de la reacción ε ha recibido varios nombres, tales como: grado de adelanto, grado de reacción, extensión de reacción y variable de avance.

Solución 13.1

Para la reacción, $\nu = \sum_i \nu_i = -1 - 1 + 1 + 3 = 2$

Para los números de mol de las especies inicialmente presentes,

$$n_0 = \sum_i n_{i_0} = 2 + 1 + 1 + 4 = 8$$

La ecuación (13.5) ahora da:

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

$$y_{CO} = \frac{1 + \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} \qquad y_{H_2} = \frac{4 + 3\varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

Se observa que las fracciones mol de las especies en la mezcla reaccionante son funciones de una sola variabl ε.

Ejemplo 13.2

Considere un recipiente que al comienzo contiene sólo n_0 mol de vapor de agua. Si sucede la descomposición de acuerdo con la reacción,

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2$$

encuentre expresiones que relacionen el número de mol y la fracción mol de cada especie química con la coordenada de la reacción ε.

Solución 13.2

Para la reacción que se proporciona, $\nu = -1 + 1 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$. Si se aplican las ecuaciones (13.4) y (13.5) se obtiene:

$$n_{H_2O} = n_0 - \varepsilon \qquad y_{H_2O} = \frac{n_0 - \varepsilon}{n_0 + \frac{1}{2}\varepsilon}$$

$$n_{H_2} = \varepsilon \qquad y_{H_2} = \frac{\varepsilon}{n_0 + \frac{1}{2}\varepsilon}$$

$$n_{O_2} = \tfrac{1}{2}\varepsilon \qquad y_{O_2} = \frac{\frac{1}{2}\varepsilon}{n_0 + \frac{1}{2}\varepsilon}$$

La descomposición fraccionaria del vapor de agua es:

$$\frac{n_0 - n_{H_2O}}{n_0} = \frac{n_0 - (n_0 - \varepsilon)}{n_0} = \frac{\varepsilon}{n_0}$$

En estos términos, ε se identifica con la descomposición fraccionaria del vapor de agua cuando $n_0 = 1$.

Los ν_i son números puros sin unidades; por lo tanto, la ecuación (13.3) requiere que ε se exprese en mol, lo que conduce al concepto de un *mol de reacción*, que significa un cambio en ε de un mol. Cuando $\Delta\varepsilon = 1$ mol, la reacción se desarrolla de tal forma que el cambio en el número de moles de cada reactivo y producto es igual a su número estequiométrico.

Estequiometría de diversas reacciones

Cuando dos o más reacciones independientes siguen su curso simultáneamente, el subíndice j se utiliza como índice de la reacción. En tal caso, a cada reacción le corresponde una coordenada de reacción diferente ε_j. Los números estequiométricos poseen subíndices dobles para identificar su asociación tanto con una especie como con una reacción. De este modo $\nu_{i,j}$ designa al número estequiométrico de la especie i en la reacción j. Puesto que el número de moles de una especie n_i puede cambiar debido a varias reacciones, la ecuación general análoga a la ecuación (13.3) incluye una suma:

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j}\, d\varepsilon_j \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

Al integrar desde $n_i = n_{i0}$ y $\varepsilon_j = 0$ hasta unas n_i y ε_j arbitrarias se obtiene:

$$n_i = n_{i_0} + \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{13.6}$$

Sumando sobre todas las especies se obtiene:

$$n = \sum_i n_{i_0} + \sum_i \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j = n_0 + \sum_j \left(\sum_i \nu_{i,j} \right) \varepsilon_j$$

La definición de un número estequiométrico total ν ($\equiv \sum_i \nu_i$) para una sola reacción tiene, en este caso, su contraparte en la definición:

$$\nu_j \equiv \sum_i \nu_{i,j} \qquad \text{de donde} \qquad n = n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j$$

La combinación de esta última ecuación con la (13.6) da la fracción mol:

$$y_i = \frac{n_{i_0} + \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{13.7}$$

Ejemplo 13.3

Considere un sistema en el que ocurren las reacciones siguientes:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (2)$$

donde los números (1) y (2) indican el valor de j, el índice de reacción. Si inicialmente se encuentran presentes 2 mol de CH_4 y 3 mol de H_2O, determine expresiones para las y_i en función de ε_1 y ε_2.

Solución 13.3

Los números estequiométricos $\nu_{i,j}$ pueden ordenarse como se indica a continuación:

$i =$	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	
j						ν_j
1	−1	−1	1	0	3	2
2	−1	−2	0	1	4	2

Aplicando ahora la ecuación (13.7) se obtiene:

$$y_{CH_4} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \qquad y_{CO} = \frac{\varepsilon_1}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2O} = \frac{3 - \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \qquad y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

$$y_{H_2} = \frac{3\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2}{5 + 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$$

La composición del sistema es función de las variables independientes ε_1 y ε_2.

13.2 APLICACIÓN DE CRITERIOS DE EQUILIBRIO A LAS REACCIONES QUÍMICAS

En la sección 14.3 se muestra que la energía de Gibbs total de un sistema cerrado a T y P constantes debe disminuir durante un proceso irreversible y que la condición para el equilibrio se logra cuando G^t consigue su valor mínimo. En este estado de equilibrio,

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \tag{14.68}$$

Por esto, si una mezcla de especies químicas no está en equilibrio químico, cualquier reacción que ocurra a T y P constantes debe conducir a una disminución en la energía de Gibbs total del sistema. La importancia de esto para una sola reacción química se observa en la figura 13.1, que muestra un diagrama esquemático de G^t en función de ε, la coordenada de la reacción. Puesto que ε es la variable única que caracteriza el avance de la reacción, y por lo tanto la composición del sistema, la energía de Gibbs total a T y P constantes se determina por ε. Las flechas a lo largo de la curva en la figura 13.1 indican las direcciones de los cambios en $(G^t)_{T,P}$ que son posibles a causa de la reacción. La coordenada de la reacción tiene su valor de equilibrio ε_e en el mínimo de la curva. El significado de la ecuación (14.68) es que los desplazamientos diferenciales de la reacción química pueden suscitarse en el estado de equilibrio sin causar cambios en la energía de Gibbs total del sistema.

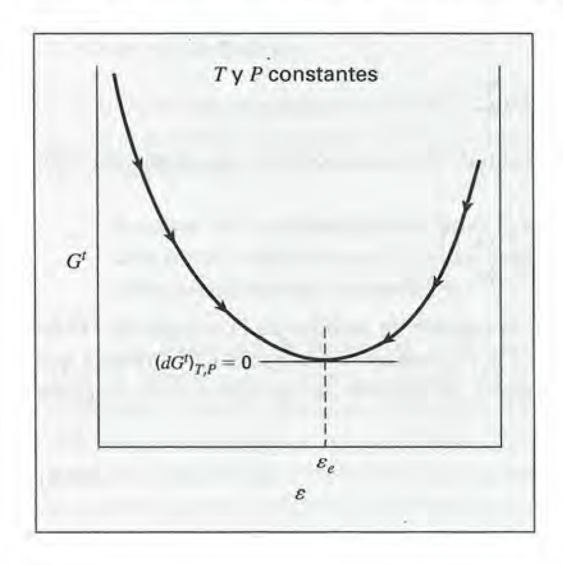


Figura 13.1: Relación de la energía de Gibbs total con la coordenada de la reacción.

La figura 13.1 indica las dos características distintivas del estado de equilibrio para presión y temperatura conocidas.

- La energía de Gibbs total G^t es un mínimo.
- Su diferencial es cero.

Cada una de éstas puede servir como criterio de equilibrio. Así, es posible escribir una expresión para G^t en función de ε y buscar el valor de ε que minimiza a G^t, o también se puede diferenciar la expresión, igualarla a cero, y resolver para ε. Este último procedimiento casi siempre se usa para reacciones únicas (figura 13.1) y conduce al método de las constantes de equilibrio, como se describe en las siguientes secciones. También se puede extender a más de una reacción, pero en ese caso la minimización directa de G^t con frecuencia es más conveniente, y se considera en la sección 13.9.

Aunque la expresión de equilibrio se *desarrolló* para sistemas cerrados a T y P constantes, su *aplicación* no se restringe a los sistemas que realmente estén cerrados y alcancen estados de equilibrio a lo largo de trayectorias de T y P constantes. Una vez que se logra un estado de equilibrio, no ocurre algún cambio adicional, y el sistema prevalece en este estado a T y P fijas; no importa cómo se alcanzó *realmente* este estado. Una vez que se conoce que un estado de equilibrio existe a determinadas T y P, se aplican los criterios.

13.3 CAMBIO EN LA ENERGÍA DE GIBBS ESTÁNDAR Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La ecuación (11.2), que es la relación fundamental para una propiedad en sistemas de una sola fase, proporciona una expresión para la diferencial total de la energía de Gibbs:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i \, dn_i \tag{11.2}$$

Si ocurren cambios en los números de mol n_i como resultado de una sola reacción química en un sistema cerrado, enseguida cada dn_i puede, por la ecuación (13.3), sustituirse por el producto $\nu_i \, d\varepsilon$. Por lo tanto la ecuación (11.2)

se convierte en:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \nu_i \mu_i \, d\varepsilon$$

Puesto que nG se considera una función de estado, el lado derecho de dicha ecuación es una expresión diferencial exacta; de donde,

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial\varepsilon}\right]_{T,P} = \left[\frac{\partial(G^t)}{\partial\varepsilon}\right]_{T,P}$$

En estos términos, la cantidad $\sum_i \nu_i \mu_i$ representa, en general, la rapidez de cambio de la energía de Gibbs total del sistema con respecto a la coordenada de la reacción a T y P constantes. La figura 13.1 muestra que dicha cantidad es cero en el estado de equilibrio. En consecuencia, un criterio de equilibrio de la reacción química es:

$$\boxed{\sum_i \nu_i \mu_i = 0} \tag{13.8}$$

Recuerde la definición de fugacidad de una especie en solución:

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \tag{11.46}$$

Además, la ecuación (11.31) se escribe para especies puras i en su *estado estándar*[3] a la misma temperatura.

$$G_i^\circ = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^\circ$$

La diferencia entre ambas ecuaciones es:

$$\mu_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \tag{13.9}$$

Al combinar las ecuaciones (13.8) y (13.9) para eliminar μ_i da para el estado de equilibrio de una reacción química:

$$\sum_i \nu_i [G_i^\circ + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^\circ)] = 0$$

o

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ + RT \sum_i \ln(\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = 0$$

o

$$\ln \prod_i (\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT}$$

donde Π_i significa la multiplicación de todas las especies i presentes. En forma exponencial, la ecuación será:

$$\boxed{\prod_i (\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = K} \tag{13.10}$$

donde la **definición** de K y de su logaritmo están dadas por:

$K \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)$ (13.11a)	$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$ (13.11b)

[3] Los estados estándar se presentan y analizan en la sección 4.3.

También por **definición** $$\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i G_i^\circ \qquad (13.12)$$

Como G_i° es una propiedad de la especie pura i en su estado estándar a presión fija, depende sólo de la temperatura. A través de la ecuación (13.12) se obtiene que ΔG° y por lo tanto K, también sean funciones exclusivas de la temperatura.

> **A pesar de su dependencia de la temperatura, se conoce a K como la *constante* de equilibrio para la reacción; a $\sum_i \nu_i G_i^\circ$, representada por ΔG°, se le llama *cambio de la energía de Gibbs estándar de la reacción.***

Las relaciones de fugacidad en la ecuación (13.10) proporcionan la conexión entre el estado de *equilibrio* de interés y los estados *estándar* de las especies individuales, para las que la información se supone disponible, como se analiza en la sección 13.5. Aun cuando los estados estándar son arbitrarios, siempre deben estar a la temperatura de equilibrio T. Los estados estándar que se eligen no precisan ser los mismos para todas las especies que toman parte en una reacción. Sin embargo, para una especie *particular* el estado estándar que se representa por G_i° debe ser el mismo que para la fugacidad f_i°.

La función $\Delta G^\circ \equiv \Sigma_i \nu_i G_i^\circ$ en la ecuación (13.12) es la diferencia entre la energía de Gibbs de los productos y la de los reactivos (ponderados por sus coeficientes estequiométricos) cuando cada uno se halla en su estado estándar como una sustancia pura en su presión de estado estándar, pero a la temperatura del *sistema*. De esta manera, el valor de ΔG° se fija para una reacción dada una vez que se establece la temperatura y es independiente de la composición y presión de equilibrio. De manera similar se definen otros *cambios en una propiedad estándar de reacción*. Así, para la propiedad general M:

$$\Delta M^\circ \equiv \sum_i \nu_i M_i^\circ$$

De acuerdo con esto, ΔH° se define por la ecuación (4.14), y ΔC_P° por la (4.16). Tales cantidades son funciones únicamente de la temperatura para una reacción dada, y se encuentran vinculadas unas con otras mediante ecuaciones análogas a las relaciones de propiedad para especies puras.

Por ejemplo, la relación entre el calor estándar de la reacción y el cambio de la energía de Gibbs estándar de la reacción puede desarrollarse a partir de la ecuación (6.39) escrita para la especie i en su estado estándar:

$$H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(G_i^\circ/RT)}{dT}$$

En este caso las derivadas totales son apropiadas porque las propiedades en el estado estándar son sólo funciones de temperatura. La multiplicación de ambos lados de esta ecuación por ν_i y la sumatoria sobre todas las especies da:

$$\sum_i \nu_i H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(\sum_i \nu_i G_i^\circ/RT)}{dT}$$

que se puede escribir, de acuerdo con la definición de las ecuaciones (4.14) y (13.12), como:

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} \qquad (13.13)$$

13.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Dado que la temperatura del estado estándar es la misma que la de la mezcla en equilibrio, los cambios en la propiedad estándar de la reacción, como ΔG° y ΔH°, varían con la temperatura de equilibrio. La dependencia de ΔG° con T se da por medio de la ecuación (13.13), que puede rescribirse como sigue:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Considerando la ecuación (13.11*b*), la anterior queda:

$$\boxed{\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}} \tag{13.14}$$

La ecuación (13.14) señala el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio y, por lo tanto, sobre la conversión de equilibrio. Si ΔH° es negativo, es decir, si la reacción es exotérmica, la constante de equilibrio disminuye conforme aumenta la temperatura. Por el contrario, K aumenta con T para una reacción endotérmica.

Si ΔH°, el cambio de entalpía estándar (calor) de la reacción, se supone independiente de T, la integración de la ecuación (13.14) desde una temperatura particular T' hasta una temperatura arbitraria T conduce al resultado simple:

$$\ln\frac{K}{K'} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \tag{13.15}$$

Esta ecuación aproximada implica que una gráfica de 1n K en función del recíproco de la temperatura absoluta es una línea recta. En la figura 13.2 se exhibe una gráfica de 1n K en función de $1/T$ para diversas reacciones comunes, que ilustra esta linearidad aproximada. Por esto, la ecuación (13.15) proporciona una relación razonablemente precisa para la interpolación y extrapolación de la información de la constante de equilibrio.

El desarrollo *riguroso* del efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio, se basa en la definición de la energía de Gibbs, escrita para una especie química en su estado estándar:

$$G_i^\circ = H_i^\circ - TS_i^\circ$$

Al multiplicar por ν_i y después sumar sobre todas las especies presentes, se obtiene:

$$\sum_i \nu_i G_i^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ - T\sum_i \nu_i S_i^\circ$$

Como resultado de la definición de un cambio en la propiedad estándar de reacción, la anterior expresión se reduce a:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \tag{13.16}$$

El calor estándar de reacción está relacionado con la temperatura:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT \tag{4.18}$$

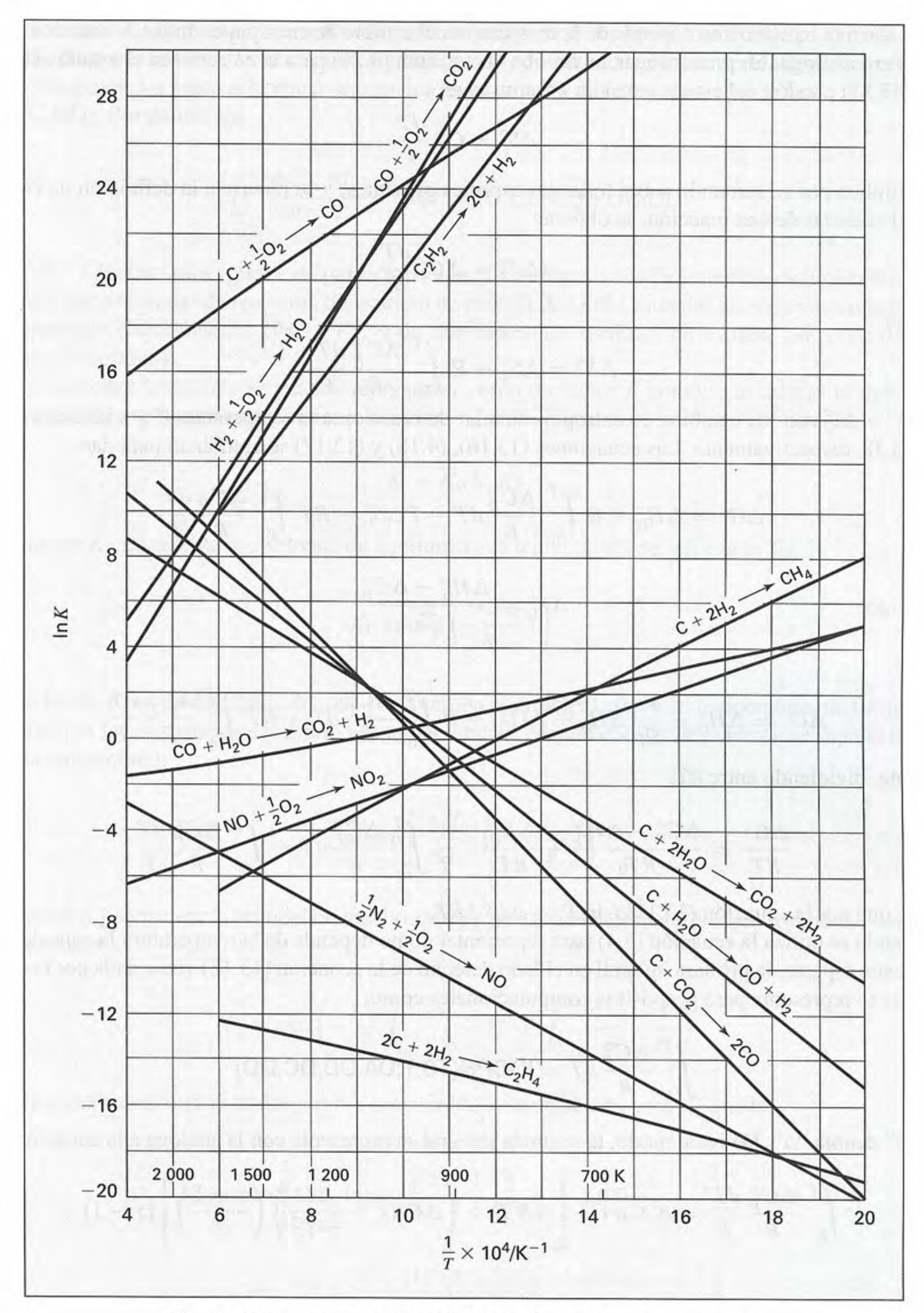


Figura 13.2: Constantes de equilibrio en función de la temperatura.

La expresión que indica cómo depende de la temperatura el cambio de entropía estándar de reacción se deduce de manera análoga. En primer lugar, se escribe la ecuación (6.21) para la entropía en el estado estándar de la especie i a la presión del estado estándar P° constante:

$$dS_i^\circ = C_{P_i}^\circ \frac{dT}{T}$$

Si se multiplica por ν_i, sumando sobre todas las especies presentes, y se recurre a la definición de cambio de propiedad estándar de una reacción, se obtiene:

$$d\Delta S^\circ = \Delta C_P^\circ \frac{dT}{T}$$

Al integrar:

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \tag{13.17}$$

donde ΔS° y ΔS_0° son los cambios de entropía estándar de reacción a la temperatura T y a la temperatura de referencia T_0, respectivamente. Las ecuaciones (13.16), (4.18) y (13.17) se combinan para dar:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - T\Delta S_0^\circ - RT \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

Sin embargo,

$$\Delta S_0^\circ = \frac{\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ}{T_0}$$

De donde,

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ - \frac{T}{T_0}(\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ) + R \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - RT \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}$$

Finalmente, dividiendo entre RT:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \tag{13.18}$$

Recuerde que por la ecuación (13.11*b*), $\ln K = -\Delta G^\circ / RT$.

Cuando se utiliza la ecuación (4.4) para representar cómo depende de la temperatura la capacidad calorífica de cada especie, la primera integral en el lado derecho de la ecuación (13.18) viene dada por la ecuación (4.19), que se representa para propósitos computacionales como:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = \mathrm{IDCPH(T0,T;DA,DB,DC,DD)}$$

donde "D" denota "Δ". De igual modo, la segunda integral se representa con la análoga a la ecuación (5.15):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B\, T_0 + \left(\Delta C\, T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \tag{13.19}$$

donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

La integral se evalúa por medio de una función exactamente de la misma forma que se proporciona por la ecuación (5.15) y, por lo tanto, sirve el mismo programa de computadora para la evaluación de cualesquiera de las dos integrales. La única diferencia se presenta en el nombre de la función, en este caso: IDCPS(T0,T; DA,DB,DC,DD). Por definición,

$$\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \text{IDCPS(T0,T;DA,DB,DC,DD)}$$

Así, $\Delta G^\circ / RT$ (= −ln K) que se da por la ecuación (13.18) se calcula fácilmente a cualquier temperatura a partir del calor estándar de reacción, del cambio de energía de Gibbs estándar de reacción a una temperatura de referencia (comúnmente 298.15 K), y de dos funciones factibles de evaluar por procedimientos computacionales estándar.

Las ecuaciones anteriores se pueden reorganizar como un factor K compuesto de tres términos, cada uno representando una contribución básica a su valor:

$$K = K_0 K_1 K_2 \tag{13.20}$$

El primer factor K_0 representa la constante de equilibrio a la temperatura de referencia T_0:

$$K_0 \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) \tag{13.21}$$

El segundo factor K_1 es un multiplicador que proporciona el principal efecto de temperatura, de forma que el producto $K_0 K_1$ es la constante de equilibrio a la temperatura T cuando el calor de reacción se supone independiente de la temperatura:

$$K_1 \equiv \exp\left[\frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \tag{13.22}$$

El tercer factor K_2 considera la influencia, mucho más pequeña, de la temperatura que resulta del cambio de ΔH° con la misma:

$$K_2 \equiv \exp\left(-\frac{1}{T}\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}\right) \tag{13.23}$$

Con las capacidades caloríficas dadas por la ecuación (4.4), la expresión para K_2 queda:

$$K_2 = \exp\left\{\Delta A\left[\ln\tau - \left(\frac{\tau - 1}{\tau}\right)\right] + \frac{1}{2}\Delta B T_0 \frac{(\tau - 1)^2}{\tau} + \frac{1}{6}\Delta C T_0^2 \frac{(\tau - 1)^2(\tau + 2)}{\tau} + \frac{1}{2}\frac{\Delta D}{T_0^2}\frac{(\tau - 1)^2}{\tau^2}\right\} \tag{13.24}$$

13.5 EVALUACIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Los valores de ΔG° para muchas *reacciones de formación* se tabulan en referencias reconocidas.[4] Los valores reportados de ΔG_f° no se miden experimentalmente, sino que se calculan utilizando la ecuación (13.16). La determinación de ΔS_f° puede basarse en la tercera ley de la termodinámica, que se analiza en la sección 5.10. La combinación de valores obtenidos de la ecuación (5.40) para las entropías absolutas de las especies que participan en la reacción proporciona el valor de ΔS_f°. Las entropías (y las capacidades caloríficas) son también determinadas usualmente a partir de cálculos estadísticos basados en datos de espectroscopia.[5]

En la tabla C.4 del apéndice C se listan, para una temperatura de 298.15 K, valores de ΔG°_{f298} y de ΔH°_{f298} para un número limitado de compuestos químicos. Los valores de ΔG° y de ΔH° para otras reacciones se calculan de la misma manera a partir de los valores de reacciones de formación (sección 4.4). En recopilaciones de datos más extensas, los valores de ΔG_f° y ΔH_f° se proporcionan para un amplio intervalo de temperaturas, en lugar de simplemente a 298.15 K. Si se carece de información, existen métodos de estimación, descritos y analizados por Poling, Prausnitz y O'Connell.[6]

Ejemplo 13.4

Calcule la constante de equilibrio para la hidratación en fase vapor del etileno a 145°C y a 320°C a partir de la información que se proporciona en el apéndice C.

Solución 13.4

Primero fije los valores de ΔA, ΔB, ΔC y ΔD para la reacción:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

El significado de Δ se indica por: $\Delta = (C_2H_5OH) - (C_2H_4) - (H_2O)$. De este modo, a partir de la información de la capacidad térmica de la tabla C.1:

$$\Delta A = 3.518 - 1.424 - 3.470 = -1.376$$

$$\Delta B = (20.001 - 14.394 - 1.450) \times 10^{-3} = 4.157 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = (-6.002 + 4.392 - 0.000) \times 10^{-6} = -1.610 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = (-0.000 - 0.000 - 0.121) \times 10^{5} = -0.121 \times 10^{5}$$

---

[4] Por ejemplo "TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons" y "TRC Thermodynamic Tables-Non-hydrocarbons," publicaciones consecutivas de la Thermodinamics Research Center, Texas A & M Univ. System, College Station, Texas; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Physical and Chemical Reference Data*, vol. 11, supl. 2, 1982.

[5] K. S. Pitzer, *Thermodynamics*, 3ra. ed., capítulo 5, McGraw-Hill, Nueva York, 1995.

[6] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, y J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids,* 5a. ed., capítulo 3, McGraw-Hill, Nueva York, 2001.

Los valores de ΔH°_{298} y ΔG°_{298} a 298.15 K para la reacción de hidratación se encuentran a partir de los datos mostrados en la tabla C.4 para el calor de formación y la energía de Gibbs de formación:

$$\Delta H^\circ_{298} = -235\,100 - 52\,510 - (-241{,}818) = -45\,792 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -168\,490 - 68\,460 - (-228{,}572) = -8\,378 \text{ J mol}^{-1}$$

Para $T = 145 + 273.15 = 418.15$ K, los valores de las integrales en la ecuación (13.18) son:

IDCPH(298.15,418.15;-1.376,4.157E-3,-1.610E-6,-0.121E+5) = –23.121

IDCPS(298.15,418.15;-1.376, 4.157E-3,-1.610E-6,-0.121E+5) = –0.0692

La sustitución de estos valores en la ecuación (13.18) para una temperatura de referencia de 298.15 da:

$$\frac{\Delta G^\circ_{418}}{RT} = \frac{-8\,378 + 45\,792}{(8.314)(298.15)} + \frac{-45\,792}{(8.314)(418.15)} + \frac{-23.121}{418.15} + 0.0692 = 1.9356$$

Para $T = 320 + 273.15 = 593.15$ K,

IDCPH(298.15,593.15;-1.376,4.157E-3,-1.610E-6,-0.121E+5) = 22.632

IDCPS(298.15,593.15;-1.376, 4.157E-3,-1.610E-6,-0.121E+5) = 0.0173

De donde,

$$\frac{\Delta G^\circ_{593}}{RT} = \frac{-8\,378 + 45\,792}{(8.314)(298.15)} + \frac{-45\,792}{(8.314)(593.15)} + \frac{22.632}{593.15} - 0.0173 = 5.8286$$

Finalmente,

$$@\ 418.15\text{ K:}\quad \ln K = -1.9356 \qquad \text{y} \qquad K = 1.443 \times 10^{-1}$$

$$@\ 593.15\text{ K:}\quad \ln K = -5.8286 \qquad \text{y} \qquad K = 2.942 \times 10^{-3}$$

El uso de las ecuaciones (13.21), (13.22) y (13.24) constituye una forma alternativa para solucionar este ejemplo. Mediante la ecuación (13.21),

$$K_0 = \exp \frac{8\,378}{(8.314)(298.15)} = 29.366$$

Además,
$$\frac{\Delta H^\circ_0}{RT_0} = \frac{-45\,792}{(8.314)(298.15)} = -18.473$$

Con estos valores, los siguientes resultados se obtienen con facilidad:

T/K	τ	K_0	K_1	K_2	K
298.15	1	29.366	1	1	29.366
418.15	1.4025	29.366	4.985×10^{-3}	0.9860	1.443×10^{-1}
593.15	1.9894	29.366	1.023×10^{-4}	0.9794	2.942×10^{-3}

Sin duda, la influencia de K_1 es mucho mayor que la de K_2. Éste es un resultado típico, que responde al hecho de que las líneas en la figura 13.2 son casi lineales.

13.6 RELACIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO CON LA COMPOSICIÓN

Reacciones en fase gas

El estado estándar para un gas es el estado de gas ideal del gas puro a la presión del estado estándar $P°$ de 1 bar. Ya que la fugacidad de un gas ideal es igual a su presión, $f_i° = P°$ para cada especie i. En estos términos, $\hat{f}_i / f_i° = \hat{f}_i / P°$ para las reacciones en fase gas, quedando la ecuación (13.10) como sigue:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P°} \right)^{\nu_i} = K \tag{13.25}$$

La constante de equilibrio K es función sólo de la temperatura. Sin embargo, la ecuación (13.25) relaciona a K con las fugacidades de las especies reactivas tal y como se presentan en la mezcla real en equilibrio. Estas fugacidades reflejan que la mezcla en equilibrio no es ideal, y son funciones de la temperatura, la presión y la composición, lo que significa que para una temperatura fija la composición de equilibrio debe cambiar con la presión de tal manera que $\Pi_i(\hat{f}_i / P°)^{\nu_i}$ permanezca constante.

La fugacidad se relaciona con el coeficiente de fugacidad a través de la ecuación (11.52):

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$$

Sustituyendo esta ecuación en la (13.25) se obtiene una expresión de equilibrio que muestra a la presión y a la composición:

$$\boxed{\prod_i (y_i \hat{\phi}_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P°} \right)^{-\nu} K} \tag{13.26}$$

donde $\nu \equiv \sum_i \nu_i$ y $P°$ es la presión del estado estándar de 1 bar, *expresada en las mismas unidades usadas para* P. Es posible excluir a las y_i en favor del valor de equilibrio de la coordenada de reacción ε_e. De esta manera, la ecuación (13.26) relaciona ε_e con P para una temperatura fija. Aunque, en principio, se puede obtener ε_e especificando la presión, el problema podría complicarse dado que $\hat{\phi}_i$ depende de la composición, es decir, de ε_e. Los métodos de las secciones 11.6 y 11.7 pueden aplicarse al cálculo de los valores $\hat{\phi}_i$, por ejemplo, mediante la ecuación (11.64). Debido a la complejidad de los cálculos, es conveniente solucionarlo mediante un procedimiento computacional iterativo, iniciando con $\hat{\phi}_i = 1$. Una vez que se calcula el conjunto inicial $\{y_i\}$, se determina $\{\hat{\phi}_i\}$ y el procedimiento se repite hasta la convergencia.

Si se justifica la suposición de que la mezcla en equilibrio es una *solución ideal*, entonces cada $\hat{\phi}_i$ será ϕ_i, el coeficiente de fugacidad de la especie pura i para T y P [ecuación (11.84)]. En este caso, la ecuación (13.26) queda:

$$\boxed{\prod_i (y_i \phi_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P°} \right)^{-\nu} K} \tag{13.27}$$

Cada ϕ_i para una especie pura se puede evaluar a partir de una correlación generalizada una vez que se especifican las T y P para el equilibrio.

Para presiones suficientemente bajas o temperaturas suficientemente altas, la mezcla en equilibrio se comporta esencialmente como un gas ideal. En este caso, cada $\hat{\phi}_i = 1$, y la ecuación (13.26) se reduce a:

$$\prod_i (y_i)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K \tag{13.28}$$

En esta ecuación los términos que dependen de la temperatura, la presión y la composición son distintos y separados, y la solución para cualquiera de ε_e, T o P, es inmediata, conocidos los otros dos.

Aun cuando la ecuación (13.28) se mantiene sólo para una reacción de gas ideal, se pueden fundamentar sobre ella algunas conclusiones que son ciertas en general:

- De acuerdo con la ecuación (13.14), el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio K se determina por el signo de ΔH°. Por lo tanto, cuando ΔH° es positivo, es decir, cuando la reacción estándar es *endotérmica*, un aumento en T da como resultado un aumento en K. La ecuación (13.28) enseña que un aumento en K a P constante da como resultado un aumento en $\Pi_i\,(y_i)^{\nu}{}_i$, lo cual implica un desplazamiento de la reacción hacia la derecha y un aumento en ε_e. Al contrario, cuando ΔH° es negativo, es decir, cuando la reacción estándar es *exotérmica*, un aumento en T ocasiona una disminución en K y una disminución en $\Pi_i\,(y_i)^{\nu i}$ bajo P constante. Esto significa un desplazamiento de la reacción hacia la izquierda y una disminución en ε_e.

- Si el número estequiométrico total ν ($\equiv \sum_i \nu_i$) es negativo, la ecuación (13.28) revela que un aumento en P a T constante ocasiona un aumento en $\Pi_i\,(y_i)^{\nu}{}_i$, lo que implica un desplazmiento de la reacción hacia la derecha y un aumento en ε_e. Si ν es positivo, un aumento en P bajo T constante ocasiona una disminución en $\Pi_i(y_i)^{\nu}{}_i$, un desplazamiento de la reacción hacia la izquierda, y una disminución en ε_e.

Reacciones en fase líquida

Para una reacción que ocurre en la fase líquida, se regresa a:

$$\prod_i (\hat{f}_i / f_i^\circ)^{\nu_i} = K \tag{13.10}$$

Para el estado estándar acostumbrado en líquidos, f_i° es la fugacidad de un líquido puro i a la temperatura del sistema y a 1 bar.

De acuerdo con la ecuación (11.90), que define el coeficiente de actividad,

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i$$

donde f_i es la fugacidad del líquido puro i a la temperatura *y presión* de la mezcla en equilibrio. La relación de fugacidades ahora se puede expresar:

$$\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^\circ} = \gamma_i x_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ}\right) \tag{13.29}$$

Puesto que las fugacidades de los líquidos son funciones débiles de la presión, la relación f_i / f_i° se toma con frecuencia igual a la unidad, aunque se puede evaluar fácilmente. Para el líquido puro i, la ecuación (11.31)

se escribe dos veces, primero para temperatura T y presión P, y segundo para la misma temperatura pero para la presión del estado estándar $P°$. La diferencia entre ambas ecuaciones es:

$$G_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

La integración de la ecuación (6.10) a temperatura T constante para el cambio de estado del líquido puro i desde $P°$ hasta P, da:

$$G_i - G_i^\circ = \int_{P^\circ}^{P} V_i \, dP$$

Como un resultado,

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \int_{P^\circ}^{P} V_i \, dP$$

Puesto que V_i cambia poco con la presión para líquidos (y sólidos), la siguiente expresión se aproxima muy bien a la integral desde $P°$ a P :

$$\ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \frac{V_i(P - P^\circ)}{RT} \tag{13.30}$$

Con las ecuaciones (13.29) y (13.30), la ecuación (13.10) se escribe ahora:

$$\boxed{\prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} = K \exp\left[\frac{(P^\circ - P)}{RT} \sum_i (\nu_i V_i)\right]} \tag{13.31}$$

Excepto para presiones altas, el término exponencial es cercano a la unidad y puede omitirse. En consecuencia,

$$\prod_i (x_i \gamma_i)^{\nu_i} = K \tag{13.32}$$

y el único problema es la determinación de los coeficientes de actividad. Se puede aplicar una ecuación como la de Wilson [ecuación (12.19)], o el método de UNIFAC (apéndice H). Las composiciones se pueden obtener a partir de la ecuación (13.32) utilizando un algoritmo iterativo computacional complicado. No obstante, la relativa facilidad de la investigación experimental para las mezclas líquidas ha ganado terreno sobre la aplicación de la ecuación (13.32).

Si la mezcla en equilibrio es una solución ideal, entonces γ_i viene a ser la unidad, y la ecuación (13.32) se convierte en:

$$\prod_i (x_i)^{\nu_i} = K \tag{13.33}$$

Esta relación simple se conoce como *ley de acción de masas*. Ya que los líquidos por lo general forman soluciones no ideales, se espera que la ecuación (13.33) produzca resultados deficientes en muchos casos.

Para especies conocidas que se encuentran presentes en alta concentración, la ecuación $\hat{f}_i / f_i = x_i$ es por lo general casi correcta. La causa, analizada en la sección 12.1, es que la regla de Lewis/Randall [ecuación (11.83)] siempre será válida para una especie en la que su concentración se aproxima a $x_i = 1$. Para especies en concentración baja en solución acuosa, se ha adoptado ampliamente un procedimiento distinto, dado que en este caso la igualdad entre $\hat{f}_i / f_i$ y x_i por lo general está muy lejos de ser correcta. El método se fundamenta en el uso de un estado estándar ficticio o hipotético del soluto, tomado como el estado que existiría si el solu-

to obedeciera la ley de Henry hasta una *molalidad m* de la unidad.[7] En este contexto, la ley de Henry se expresa como:

$$\hat{f}_i = k_i m_i \tag{13.34}$$

y siempre es válida para una especie cuya concentración se aproxime a cero. Este estado hipotético se ilustra en la figura 13.3. La línea discontinua trazada como tangente a la curva en el origen representa la ley de Henry, y es válida en el caso mostrado hasta una molalidad mucho menor que la unidad. Sin embargo, se pueden calcular las propiedades que tendría el soluto si obedeciera la ley de Henry hasta una concentración de 1 molal, y este estado hipotético con frecuencia sirve como un estado estándar conveniente para solutos.

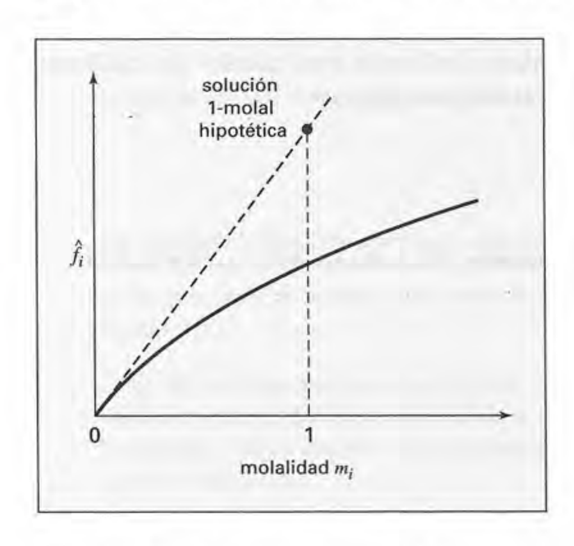


Figura 13.3: Estado estándar para soluciones acuosas diluidas.

La fugacidad del estado estándar es:

$$\hat{f}_i^\circ = k_i m_i^\circ = k_i \times 1 = k_i$$

Por lo tanto, para cualquier especie a una concentración lo suficientemente baja para cumplir con la ley de Henry,

$$\hat{f}_i = k_i m_i = \hat{f}_i^\circ m_i$$

y

$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^\circ} = m_i \tag{13.35}$$

La ventaja de este estado estándar es que proporciona una relación muy simple entre la fugacidad y la concentración para casos en que la ley de Henry es por lo menos aproximadamente válida. Su intervalo usualmente no alcanza una concentración de 1 molal. En el caso raro donde sí lo haga, el estado estándar es un estado real del soluto. El estado estándar sólo es útil donde los datos ΔG° están disponibles para el estado estándar de una solución de 1 molal, dado que, de otra manera, la constante de equilibrio no puede ser evaluada por la ecuación (13.11).

[7] Molalidad es una medida de la concentración de soluto, expresada como moles de soluto por kilogramo de solvente.

13.7 CONVERSIONES DE EQUILIBRIO PARA REACCIONES ÚNICAS

Suponga que ocurre una sola reacción en un sistema *homogéneo*, y que se conoce la constante de equilibrio. En tal caso, el cálculo de la composición de la fase en equilibrio es directo si la fase se considera como un gas ideal [ecuación (13.28)] o como una solución ideal [ecuación (13.27) o (13.33)]. Cuando la suposición de idealidad no es razonable, el problema es aún manejable para las reacciones en fase gas, a través de la aplicación de una ecuación de estado y de una solución por computadora. Para sistemas *heterogéneos*, donde se encuentra más de una fase, el problema se complica más y requiere de la sobreposición del criterio para el equilibrio de fase que se desarrolla en la sección 11.6. En equilibrio, no puede existir una tendencia para que ocurra el cambio, sea por transferencia de masa entre las fases o por reacción química. En lo que sigue se presentan, principalmente a través de ejemplos, los procedimientos utilizados para cálculos de equilibrio; primero, para reacciones de una sola fase, y segundo, para reacciones heterogéneas.

Reacciones de una sola fase

Los siguientes ejemplos ilustran la aplicación de las ecuaciones desarrolladas en la sección anterior.

Ejemplo 13.5

La reacción de conversión de agua-gas

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

se realiza bajo los diferentes conjuntos de condiciones descritos más adelante. Calcule la fracción de vapor que reacciona en cada caso. Suponga que la mezcla se comporta como un gas ideal.

a) Los reactivos consisten de 1 mol vapor de H_2O y 1 mol CO. La temperatura es de 1 100 K y la presión es de 1 bar.

b) Igual que el inciso a), sólo que la presión es de 10 bar.

c) Igual que el inciso a), sólo que se incluyen 2 mol N_2 en los reactivos.

d) Los reactivos son 2 mol H_2O y 1 mol CO. Las otras condiciones son iguales que las del inciso a).

e) Los reactivos son 1 mol H_2O y 2 mol CO. Las otras condiciones son iguales que las del inciso a).

f) La mezcla inicial consiste en 1 mol H_2O, 1 mol CO y 1 mol CO_2. Las otras condiciones son iguales que las del inciso a).

g) Igual que el inciso a), a excepción de que la temperatura es 1 650 K.

Solución 13.5

a) Para la reacción que se proporciona a 1 100 K, $10^4 / T = 9.05$, y de la figura 13.2, ln $K = 0$ y $K = 1$. Para esta reacción $\nu = \sum_i \nu_i = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$, ya que la mezcla de la reacción es un gas ideal, se aplica la ecuación (13.28) que, en este caso, se convierte en:

$$\frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K = 1 \qquad (A)$$

Por la ecuación (13.5),

$$y_{CO} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2} \qquad y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_e}{2} \qquad y_{H_2} = \frac{\varepsilon_e}{2}$$

La sustitución de estos valores en la ecuación (*A*) da:

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1 - \varepsilon_e)^2} = 1 \qquad \text{o} \qquad \varepsilon_e = 0.5$$

Por lo tanto, la fracción del vapor que reacciona es 0.5.

b) Ya que $\nu = 0$, el aumento en la presión no muestra efecto en la reacción del gas ideal y ε_e sigue siendo 0.5.

c) El N_2 no toma parte en la reacción, y sirve sólo como diluyente que incrementa el número inicial de mol n_0 de 2 a 4, reduciéndose todas las fracciones mol en un factor de 2. No obstante, la ecuación (*A*) se mantiene sin cambio y se reduce a la misma expresión de antes. Debido a eso, ε_e es de nuevo 0.5.

d) En este caso las fracciones mol en equilibrio son:

$$y_{CO} = \frac{1 - \varepsilon_e}{3} \qquad y_{H_2O} = \frac{2 - \varepsilon_e}{3} \qquad y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_e}{3} \qquad y_{H_2} = \frac{\varepsilon_e}{3}$$

y la ecuación (*A*) se convierte en:

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1 - \varepsilon_e)(2 - \varepsilon_e)} = 1 \qquad \text{o} \qquad \varepsilon_e = 0.667$$

En tal caso, la fracción de vapor que reacciona es 0.667/2 = 0.333.

e) Aquí las expresiones para y_{CO} y y_{H_2O} se intercambian, pero esto deja a la ecuación de equilibrio con la misma forma que en *d*). Debido a eso, $\varepsilon_e = 0.667$, y la fracción de vapor que reacciona es 0.667.

f) En este caso la ecuación (*A*) se convierte en:

$$\frac{\varepsilon_e(1 + \varepsilon_e)}{(1 - \varepsilon_e)^2} = 1 \qquad \text{o} \qquad \varepsilon_e = 0.333$$

La fracción de vapor que reacciona es 0.333.

g) A 1 650 K, $10^4/T = 6.06$, y de la figura 13.2, $\ln K = -1.15$ o $K = 0.316$. Por lo tanto, la ecuación (*A*) se convierte en:

$$\frac{\varepsilon_e^2}{(1-\varepsilon_e)^2} = 0.316 \qquad \text{o} \qquad \varepsilon_e = 0.36$$

La reacción es exotérmica y la conversión disminuye con el aumento de temperatura.

Ejemplo 13.6

Valorar la máxima conversión de etileno a etanol por hidratación en fase vapor a 250°C y 35 bar para una relación inicial de vapor/etileno de 5.

Solución 13.6

El cálculo de K para esta reacción se considera en el ejemplo 13.4. Para una temperatura de 250°C o 523.15 K el cálculo da:

$$K = 10.02 \times 10^{-3}$$

La expresión apropiada para el equilibrio es la ecuación (13.26), la cual requiere de la evaluación de los coeficientes de fugacidad de las especies presentes en la mezcla de equilibrio, que puede realizarse con la ecuación (11.64). Sin embargo, los cálculos involucran iteraciones, ya que los coeficientes de fugacidad son funciones de la composición. Con fines ilustrativos, sólo se realiza aquí la primera iteración, que se apoya en la suposición de que la mezcla de la reacción es una solución ideal. En este caso la ecuación (13.26) se reduce a la (13.27), la cual requiere de los coeficientes de fugacidad de los gases *puros* de la mezcla que reacciona a las T y P de equilibrio. Puesto que $\nu = \sum_i \nu_i = -1$, esta ecuación se convierte en:

$$\frac{y_{\text{EtOH}}\phi_{\text{EtOH}}}{y_{C_2H_4}\phi_{C_2H_4}\,y_{H_2O}\phi_{H_2O}} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)(10.02 \times 10^{-3}) \qquad (A)$$

Los cálculos basados en la ecuación (11.68) en conexión con las ecuaciones (3.65) y (3.66) proporcionan valores representados por:

$$\text{PHIB(TR,PR,OMEGA)} = \phi_i$$

Los resultados de estos cálculos se resumen en la tabla siguiente:

	T_c/K	P_c/bar	ω_i	T_{r_i}	P_{r_i}	B^0	B^1	ϕ_i
C_2H_4	282.3	50.40	0.087	1.853	0.694	−0.074	0.126	0.977
H_2O	647.1	220.55	0.345	0.808	0.159	−0.511	−0.281	0.887
EtOH	513.9	61.48	0.645	1.018	0.569	−0.327	−0.021	0.827

Los datos críticos y las ω_i son del apéndice B. La temperatura y la presión en todos los casos son de 523.15 K y 35 bar. La sustitución de los valores de ϕ_i y de (P/P°) en la ecuación (*A*) da:

$$\frac{y_{\text{EtOH}}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4} y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(0.977)(0.887)}{(0.827)}(35)(10.02 \times 10^{-3}) = 0.367 \qquad (B)$$

Por la ecuación (13.5),

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{1-\varepsilon_e}{6-\varepsilon_e} \qquad y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5-\varepsilon_e}{6-\varepsilon_e} \qquad y_{\text{EtOH}} = \frac{\varepsilon_e}{6-\varepsilon_e}$$

Sustituyendo éstas en la ecuación (*B*) se obtiene:

$$\frac{\varepsilon_e(6-\varepsilon_e)}{(5-\varepsilon_e)(1-\varepsilon_e)} = 0.367 \qquad \text{o} \qquad \varepsilon_e^2 - 6.000\varepsilon_e + 1.342 = 0$$

La raíz más pequeña de la solución a esta ecuación cuadrática es $\varepsilon_e = 0.233$. Puesto que la raíz más grande es mayor que la unidad, no representa un resultado físicamente posible. En consecuencia, la máxima conversión del etileno a etanol para las condiciones establecidas es de 23.3%.

En esta reacción, al aumentar la temperatura disminuye *K* y, en consecuencia, la conversión. Al aumentarse la presión, aumenta la conversión. Debido a esto, las consideraciones de equilibrio sugieren que la presión de operación sea lo más alta posible (limitada por la condensación), y la temperatura lo más baja posible. No obstante, aun con el mejor catalizador, la temperatura mínima para una rapidez de reacción razonable es de casi 150°C. Éste es un caso donde tanto el equilibrio como la rapidez de reacción influyen en la comercialización de un proceso reactivo.

La conversión de equilibrio es una función de la temperatura, la presión y de la relación vapor/etileno en la alimentación. Los efectos de las tres variables se muestran en la figura 13.4, donde las curvas resultan de cálculos exactamente iguales a los ilustrados en este ejemplo, sólo que con una relación menos precisa para *K* en función de *T*.

Ejemplo 13.7

En una investigación de laboratorio, el acetileno se hidrogena catalíticamente a etileno a 1 120°C y 1 bar. Si la alimentación es una mezcla equimolar de acetileno e hidrógeno, ¿cuál es la composición de la corriente de producto en el equilibrio?

Solución 13.7

La reacción requerida se obtiene por la suma de las dos reacciones de formación, escritas como sigue:

$$C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2 \quad \text{(I)}$$

$$2C + 2H_2 \rightarrow C_2H_4 \quad \text{(II)}$$

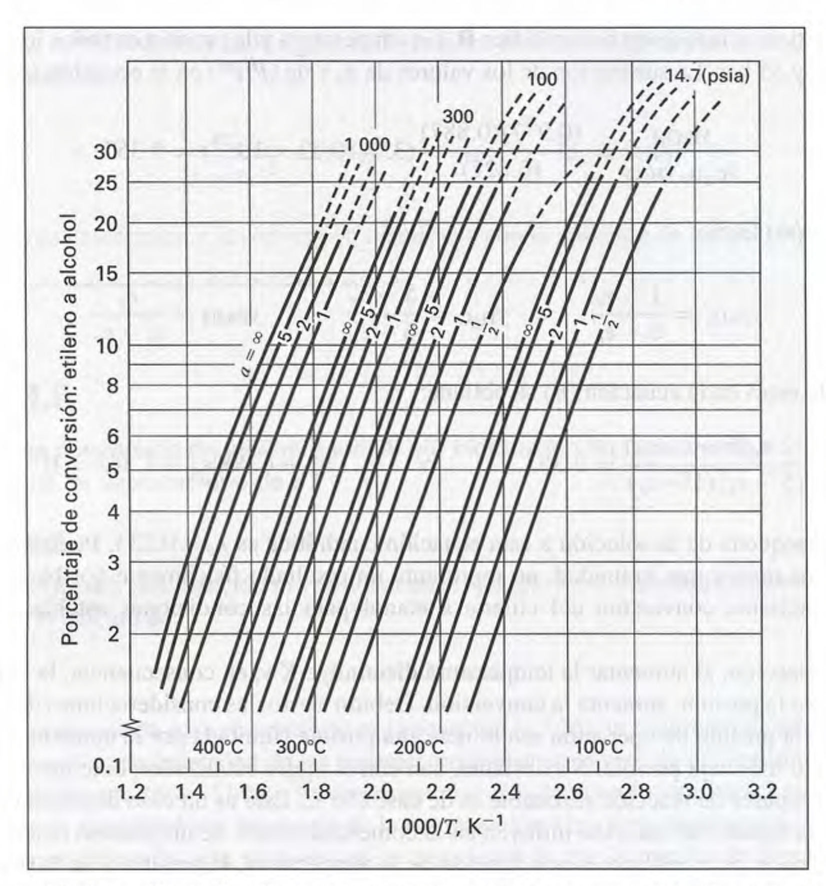


Figura 13.4: Conversión de equilibrio de etileno a alcohol etílico en la fase vapor; a = moles de agua / moles de etileno. Las líneas discontinuas indican condiciones de condensación de agua. La información se apoya en la ecuación: $\ln K = 5200/T - 15.0$.

La suma de las reacciones (I) y (II) es la reacción de hidrogenación:

$$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$$

También, $$\Delta G^\circ = \Delta G_I^\circ + \Delta G_{II}^\circ$$

Por la ecuación (13.11*b*),

$$-RT \ln K = -RT \ln K_I - RT \ln K_{II} \qquad \text{o} \qquad K = K_I K_{II}$$

La información para las reacciones (I) y (II) se dan en la figura 13.2. Para 1 120°C (1 393 K), $10^4/T = 7.18$, los valores siguientes se leen de la gráfica:

$$\ln K_I = 12.9 \qquad K_I = 4.0 \times 10^5$$

$$\ln K_{II} = -12.9 \qquad K_{II} = 2.5 \times 10^{-6}$$

Por lo tanto, $$K = K_I K_{II} = 1.0$$

A esta elevada temperatura y para una presión de 1 bar, se pueden suponer con seguridad gases ideales. La aplicación de la ecuación (13.28) lleva a la expresión:

$$\frac{y_{C_2H_4}}{y_{H_2} y_{C_2H_2}} = 1$$

Sobre la base de un mol inicial para cada reactivo, la ecuación (13.5) da:

$$y_{H_2} = y_{C_2H_2} = \frac{1 - \varepsilon_e}{2 - \varepsilon_e} \qquad \text{y} \qquad y_{C_2H_4} = \frac{\varepsilon_e}{2 - \varepsilon_e}$$

Debido a eso, $$\frac{\varepsilon_e(2 - \varepsilon_e)}{(1 - \varepsilon_e)^2} = 1$$

La raíz más pequeña de esta ecuación cuadrática (la más grande es > 1) es: $\varepsilon_e = 0.293$. En tal caso, la composición de equilibrio del gas producto, es:

$$y_{H_2} = y_{C_2H_2} = \frac{1 - 0.293}{2 - 0.293} = 0.414 \qquad y_{C_2H_4} = \frac{0.293}{2 - 0.293} = 0.172$$

Ejemplo 13.8

El ácido acético se esterifica en la fase líquida con etanol a 100°C y presión atmosférica para producir acetato de etilo y agua de acuerdo con la reacción:

$$CH_3COOH(l) + C_2H_5OH(l) \rightarrow CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

Si inicialmente hay 1 mol de ácido acético y uno de etanol, calcule la fracción mol del acetato de etilo en la mezcla reactiva en el equilibrio.

Solución 13.8

La tabla C.4 proporciona los datos de $\Delta H^\circ_{f_{298}}$ y $\Delta G^\circ_{f_{298}}$ para el ácido acético, el etanol y el agua líquidos. Para el acetato de etilo líquido, los valores correspondientes son:

$$\Delta H^\circ_{f_{298}} = -480\,000 \text{ J} \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ_{f_{298}} = -332\,200 \text{ J}$$

Por lo tanto, los valores de ΔH°_{298} y ΔG°_{298} para la reacción son:

$$\Delta H^\circ_{298} = -480\,000 - 285\,830 + 484\,500 + 277\,690 = -3\,640 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -332\,200 - 237\,130 + 389\,900 + 174\,780 = -4\,650 \text{ J}$$

Por la ecuación (13.11*b*),

$$\ln K_{298} = \frac{-\Delta G^\circ_{298}}{RT} = \frac{4\,650}{(8.314)(298.15)} = 1.8759 \qquad \text{o} \qquad K_{298} = 6.5266$$

Para el cambio pequeño de temperatura de 298.15 a 373.15 K, la ecuación (13.15) es adecuada para calcular K. De este modo,

$$\ln \frac{K_{373}}{K_{298}} = \frac{-\Delta H^\circ_{298}}{R}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15}\right)$$

o $$\ln \frac{K_{373}}{6.5266} = \frac{3\,640}{8.314}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{298.15}\right) = -0.2951$$

y $$K_{373} = (6.5266)(0.7444) = 4.8586$$

Para la reacción dada, la ecuación (13.5), sustituyendo y por x, queda:

$$x_{\text{AcH}} = x_{\text{EtOH}} = \frac{1-\varepsilon_e}{2} \qquad x_{\text{EtAc}} = x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varepsilon_e}{2}$$

Ya que la presión es baja, es aplicable la ecuación (13.32). Debido a la ausencia de datos para los coeficientes de actividad en este complicado sistema, se supone que las especies reactivas forman una solución ideal. En este caso se emplea la ecuación (13.33), dando:

$$K = \frac{x_{\text{EtAc}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{AcH}} x_{\text{EtOH}}}$$

Así, $$4.8586 = \left(\frac{\varepsilon_e}{1-\varepsilon_e}\right)^2$$

La solución produce:

$$\varepsilon_e = 0.6879 \qquad \text{y} \qquad x_{\text{EtAc}} = 0.6879/2 = 0.344$$

Dicho resultado es congruente con el experimento, aun cuando la suposición de soluciones ideales sea poco realista. Efectuada en el laboratorio, la reacción produce una medición de la fracción mol del acetato de etilo en el equilibrio de aproximadamente 0.33.

Ejemplo 13.9

La oxidación en fase gas de SO_2 a SO_3 se lleva a cabo a una presión de 1 bar con 20% de exceso de aire en un reactor adiabático. Suponiendo que los reactivos entran a 25°C y que el equilibrio se alcanza a la salida, determine la composición y la temperatura de la corriente de producto del reactor.

Solución 13.9

La reacción es: $$SO_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$$

para la cual, $\Delta H^\circ_{298} = -98\,890 \qquad \Delta G^\circ_{298} = -70\,866 \text{ J mol}^{-1}$

A partir de 1 mol SO_2 que entra al reactor,

Mol O_2 que entran = (0.5)(1.2) = 0.6
Mol N_2 que entran = (0.6)(79/21) = 2.257

La cantidad de cada especie en la corriente de producto se encuentra aplicando la ecuación (13.4):

$$\begin{aligned}
&\text{Moles } SO_2 = 1 - \varepsilon_e \\
&\text{Moles } O_2 = 0.6 - 0.5\varepsilon_e \\
&\text{Moles } SO_3 = \varepsilon_e \\
&\text{Moles } N_2 = 2.257 \\
\hline
&\text{Moles totales} = 3.857 - 0.5\varepsilon_e
\end{aligned}$$

Para encontrar tanto ε_e como la temperatura, se deben escribir dos ecuaciones, las cuales son un balance de energía y una ecuación de equilibrio. Para el balance de energía, se procede como en el ejemplo 4.7:

$$\Delta H^\circ_{298}\,\varepsilon_e + \Delta H^\circ_P = \Delta H = 0 \tag{A}$$

donde todas las entalpías están a partir de 1 mol SO_2 que entra al reactor. El cambio de entalpía de los productos cuando se calientan de 298.15 K a T es:

$$\Delta H^\circ_P = \langle C^\circ_P \rangle_H (T - 298.15) \tag{B}$$

donde $\langle C^\circ_P \rangle_H$ se define como la capacidad calorífica *total* de la corriente de producto:

$$\langle C^\circ_P \rangle_H \equiv \sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H$$

Los datos de la tabla C.1 proporcionan los valores $\langle C^\circ_{Pi} \rangle_H / R$:

SO_2: MCPH(298.15,T;5.699,0.801E-3,0.0,-1.015E+5)
O_2: MCPH(298.15,T;3.639,0.506E-3,0.0,-0.227E+5)
SO_3: MCPH(298.15,T;8.060,1.056E-3,0.0,-2.028E+5)
N_2: MCPH(298.15,T;3.280,0.593E-3,0.0,0.040E+5)

Las ecuaciones (A) y (B) se combinan para dar:

$$\Delta H^\circ_{298}\,\varepsilon_e + \langle C^\circ_P \rangle_H (T - 298.15) = 0$$

Resolviendo para T:

$$T = \frac{-\Delta H^\circ_{298}\,\varepsilon_e}{\langle C^\circ_P \rangle_H} + 298.15 \tag{C}$$

Bajo las condiciones de temperatura y presión del estado de equilibrio, la suposición de gases ideales se justifica ampliamente y, en consecuencia, la constante de equilibrio se obtiene por la ecuación (13.28), que en este caso queda:

$$K = \left(\frac{\varepsilon_e}{1 - \varepsilon_e}\right)\left(\frac{3.857 - 0.5\varepsilon_e}{0.6 - 0.5\varepsilon_e}\right)^{0.5} \tag{D}$$

Puesto que $-\ln K = \Delta G^\circ / RT$, la ecuación (13.18) puede escribirse como:

$$-\ln K = \frac{\Delta G^\circ_0 - \Delta H^\circ_0}{RT_0} + \frac{\Delta H^\circ_0}{RT} + \frac{1}{T}\int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C^\circ_P}{R} dT - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C^\circ_P}{R} \frac{dT}{T}$$

Sustituyendo los valores numéricos se tiene:

$$\ln K = -11.3054 + \frac{11\,894.4}{T} - \frac{1}{T}\,(\text{IDCPH}) + \text{IDCPS} \qquad (E)$$

IDCPH = IDCPH(298.15,T;0.5415,0.0021E-3,0.0,-0.8995E+5)

IDCPS = IDCPS(298.15,T;0.5415,0.0021E-3,0.0,-0.8995E+5)

Dichas expresiones para los valores calculados de las integrales muestran los parámetros ΔA, ΔB, ΔC y ΔD evaluados a partir de los datos de la tabla C.1.

Un esquema iterativo con una convergencia razonablemente rápida para la solución de estas ecuaciones para ε_e y T es el siguiente:

1. Suponga un valor de inicio para T.
2. Evalúe IDCPH e IDCPS para este valor de T.
3. Resuelva la ecuación (E) para K y la ecuación (D) para ε_e, probablemente por ensayo.
4. Evalúe $\langle C_P^\circ \rangle_H$ y resuelva la ecuación (C) para T.
5. Encuentre un nuevo valor para T como la media aritmética del valor apenas calculado y el valor inicial; regrese al paso 2.

Este esquema converge en los valores $\varepsilon_e = 0.77$ y $T = 855.7$ K. Para el producto,

$$y_{SO_2} = \frac{1 - 0.77}{3.857 - (0.5)(0.77)} = \frac{0.23}{3.472} = 0.0662$$

$$y_{O_2} = \frac{0.6 - (0.5)(0.77)}{3.472} = \frac{0.215}{3.472} = 0.0619$$

$$y_{SO_3} = \frac{0.77}{3.472} = 0.2218 \qquad y_{N_2} = \frac{2.257}{3.472} = 0.6501$$

Reacciones en sistemas heterogéneos

Cuando las fases líquido y gas se encuentran presentes en una mezcla en equilibrio de especies reactivas, la ecuación (11.48), que es un criterio de equilibrio vapor/líquido, debe satisfacerse junto con la ecuación de equilibrio de la reacción química. Considere, por ejemplo, la reacción del gas A con agua líquida B para formar una solución acuosa C. Existen varios métodos para tratar este problema. Por un lado, puede considerarse que la reacción ocurre en la fase gas con una transferencia de material entre fases para mantener el equilibrio de fase. En este caso, la constante de equilibrio se evalúa con base en datos de ΔG° a partir de estados estándar de las especies como gases, es decir, estados de gas ideal a 1 bar a la temperatura de la reacción. Por otra parte, la reacción se puede suponer que ocurre en la fase líquida, en cuyo caso ΔG° se basa en los estados estándar para las especies como líquidos. Finalmente, la reacción puede escribirse como:

$$A(g) + B(l) \rightarrow C(aq)$$

en cuyo caso el valor ΔG° es para estados estándar mezclados: C como un soluto en una solución acuosa ideal 1-molal, B como un líquido puro a 1 bar, y A como un gas puro ideal a 1 bar. Para esta elección de estados estándar, la constante de equilibrio proporcionada por la ecuación (13.10) se convierte en:

$$\frac{\hat{f}_C/f_C^\circ}{(\hat{f}_B/f_B^\circ)(\hat{f}_A/f_A^\circ)} = \frac{m_C}{(\gamma_B x_B)(\hat{f}_A/P^\circ)} = K$$

El segundo término surge de la ecuación (13.35) aplicada a la especie C, de la ecuación (13.29) aplicada a B con $f_B/f_B^\circ = 1$, y del hecho que $f_A^\circ = P^\circ$ para la especie A en la fase gas. Puesto que K depende de los estados estándar, este valor de K no es el mismo que el obtenido cuando los estados estándar se eligen de otra manera. Sin embargo, todos los métodos teóricamente nos llevan a la misma composición de equilibrio, siempre que la ley de Henry sea válida al utilizarse para la especie C en la solución. En la práctica, una elección particular de los estados estándar puede simplificar los cálculos o producir resultados más exactos, al hacer un mejor uso de los datos disponibles. La naturaleza de los cálculos requeridos para las reacciones heterogéneas se ilustra en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 13.10

Estime las composiciones de las fases líquida y vapor cuando el etileno reacciona con agua para formar etanol a 200°C y 34.5 bar, condiciones que aseguran la presencia de ambas fases; líquida y vapor. El recipiente para la reacción se mantiene a 34.5 bar por medio de una conexión a una fuente de etileno a esta presión. Suponga que no hay otras reacciones.

Solución 13.10

De acuerdo con la regla de fase (sección 13.8), el sistema tiene dos grados de libertad. En consecuencia, al especificar la temperatura y la presión se fija el estado termodinámico del sistema, independiente de las cantidades iniciales de los reactivos. Las ecuaciones de balance de materia son irrelevantes, y no se puede hacer uso de ecuaciones que relacionen las composiciones con la coordenada de la reacción. En su lugar, las relaciones de equilibrio de fase deben proporcionar un número suficiente de ecuaciones que permitan resolver las composiciones desconocidas.

El enfoque más conveniente a este problema es considerar que la reacción química ocurre en la fase vapor. Así,

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

y los estados estándar son aquellos de los gases puros ideales a 1 bar. Para estos estados estándar, la expresión de equilibrio es la ecuación (13.25), que en este caso se convierte en:

$$K = \frac{\hat{f}_{EtOH}}{\hat{f}_{C_2H_4}\hat{f}_{H_2O}} P^\circ \qquad (A)$$

donde la presión del estado estándar P° es de 1 bar (expresado en las unidades apropiadas). Los resultados del ejemplo 13.4 proporcionan una expresión general para ln K en función de T. Para 200°C (473.15 K), esta ecuación da:

$$\ln K = -3.473 \qquad K = 0.0310$$

Ahora la tarea es incorporar las ecuaciones de equilibrio de fase, $\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^l$, a la ecuación (*A*) y relacionar las fugacidades con las composiciones, de tal manera que las ecuaciones puedan resolverse fácilmente. La ecuación (*A*) puede escribirse:

$$K = \frac{\hat{f}_{\text{EtOH}}^v}{\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_4}^v \hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}^v} P^\circ = \frac{\hat{f}_{\text{EtOH}}^l}{\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_4}^v \hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}^l} P^\circ \qquad (B)$$

Las fugacidades de la fase líquida se relacionan con los coeficientes de actividad a través de la ecuación (11.90), y las fugacidades de la fase vapor se relacionan con los coeficientes de fugacidad mediante la ecuación (11.52):

$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^l \qquad (C)$	$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \qquad (D)$

Al eliminar las fugacidades en la ecuación (*B*) mediante las ecuaciones (*C*) y (*D*) se obtiene:

$$K = \frac{x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}} f_{\text{EtOH}}^l P^\circ}{(y_{\text{C}_2\text{H}_4} \hat{\phi}_{\text{C}_2\text{H}_4} P)(x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}}^l)} \qquad (E)$$

La fugacidad f_i^l es para el líquido puro *i* a la temperatura y presión del sistema. No obstante, la presión tiene poco efecto en la fugacidad de un líquido, y con buena aproximación, $f_i^l = f_i^{\text{sat}}$; de donde por la ecuación (11.40),

$$f_i^l = \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \qquad (F)$$

En esta ecuación ϕ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad del líquido o vapor saturado puro, evaluado a la *T* del sistema y a P_i^{sat}, la presión de vapor de la especie pura *i*. La suposición de que la fase vapor es una solución ideal permite la sustitución de $\phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ en el lugar de $\hat{\phi}_{\text{C}_2\text{H}_4}$, donde $\phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ es el coeficiente de fugacidad del etileno puro bajo las *T* y *P* del sistema. Con esta sustitución y la de la ecuación (*F*), la ecuación (*E*) queda:

$$K = \frac{x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}} \phi_{\text{EtOH}}^{\text{sat}} P_{\text{EtOH}}^{\text{sat}} P^\circ}{(y_{\text{C}_2\text{H}_4} \phi_{\text{C}_2\text{H}_4} P)(x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}})} \qquad (G)$$

donde la presión del estado estándar P° es 1 bar, expresada en las mismas unidades que *P*.

Además de la ecuación (*G*), son aplicables las siguientes expresiones. Ya que $\sum_i y_i = 1$,

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 - y_{\text{EtOH}} - y_{\text{H}_2\text{O}} \qquad (H)$$

Eliminemos y_{EtOH} y $y_{\text{H}_2\text{O}}$ de la ecuación (*H*) para dejar x_{EtOH} y $x_{\text{H}_2\text{O}}$ utilizando la relación de equilibrio vapor/líquido, $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$. Por lo tanto, combinando el resultado con las ecuaciones (*C*), (*D*) y (*F*) se tiene:

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}}}{\phi_i P} \qquad (I)$$

donde ϕ_i sustituye a $\hat{\phi}_i$ debido a la suposición de que la fase vapor es una solución ideal. Las ecuaciones (*H*) e (*I*) dan:

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 - \frac{x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}} \phi_{\text{EtOH}}^{\text{sat}} P_{\text{EtOH}}^{\text{sat}}}{\phi_{\text{EtOH}} P} - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}}{\phi_{\text{H}_2\text{O}} P} \qquad (J)$$

Como el etileno es mucho más volátil que el etanol o el agua, se supone que $x_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0$. Por lo tanto,

$$x_{H_2O} = 1 - x_{EtOH} \qquad (K)$$

Las ecuaciones (*G*), (*J*) y (K) son la base para la solución del problema. Las variables principales en estas ecuaciones son: x_{H_2O}, x_{EtOH} y $y_{C_2H_4}$, y todas las otras cantidades ya están dadas o se determinan a partir de correlaciones de los datos. Los valores de P_i^{sat} son:

$$P_{H_2O}^{sat} = 15.55 \qquad P_{EtOH}^{sat} = 30.22 \text{ bar}$$

Las cantidades ϕ_i^{sat} y ϕ_i se encuentran a partir de la correlación generalizada que se representa por la ecuación (11.68) con B^0 y B^1 dadas por las ecuaciones (3.65) y (3.66). Los resultados calculados se representan por PHIB(TR,PR,OMEGA). Con $T = 473.15$ K, $P = 34.5$ bar y los datos críticos y factores acéntricos del apéndice B, los cálculos proporcionan los siguientes valores:

	T_c/K	P_c/bar	ω_i	T_{r_i}	P_{r_i}	$P_{r_i}^{sat}$	B^0	B^1	ϕ_i	ϕ_i^{sat}
EtOH	513.9	61.48	0.645	0.921	0.561	0.492	−0.399	−0.104	0.753	0.780
H_2O	647.1	220.55	0.345	0.731	0.156	0.071	−0.613	−0.502	0.846	0.926
C_2H_4	282.3	50.40	0.087	1.676	0.685	···	−0.102	0.119	0.963	···

Sustituyendo los valores obtenidos hasta el momento en las ecuaciones (*G*), (*J*) y (*K*), éstas se reducen a las tres ecuaciones siguientes:

$$K = \frac{0.0493 x_{EtOH} \gamma_{EtOH}}{y_{C_2H_4} x_{H_2O} \gamma_{H_2O}} \qquad (L)$$

$$y_{C_2H_4} = 1 - 0.907 x_{EtOH} \gamma_{EtOH} - 0.493 x_{H_2O} \gamma_{H_2O} \qquad (M)$$

$$x_{H_2O} = 1 - x_{EtOH} \qquad (K)$$

Las únicas propiedades termodinámicas que falta determinar son γ_{H_2O} y γ_{EtOH}, que se deben determinar a partir de información experimental, debido al comportamiento considerablemente no ideal de una solución líquida de etanol y agua. La información requerida es proporcionada a partir de mediciones de EVL por Otsuki y Williams.[8] De sus resultados para el sistema etanol/agua, se estiman los valores de γ_{H_2O} y γ_{EtOH} a 200°C. (La presión tiene poco efecto sobre los coeficientes de actividad de los líquidos.)

Un procedimiento para resolver las tres ecuaciones anteriores es:

1. Suponga un valor para x_{EtOH} y calcule x_{H_2O} mediante la ecuación (*K*).
2. Determine γ_{H_2O} y γ_{EtOH} a partir de la información de la referencia citada.
3. Calcule $y_{C_2H_4}$ mediante la ecuación (*M*).
4. Calcule K a través de la ecuación (*L*) y compárela con el valor de 0.0310 determinado a partir de los datos de la reacción estándar.
5. Si los dos valores concuerdan, el valor supuesto de x_{EtOH} es correcto; si no, suponga un nuevo valor para x_{EtOH} y repita el procedimiento.

[8] H. Otsuki y F. C. Williams, *Chem. Engr. Progr. Symp. Series No. 6*, vol. 49, pp 55-67, 1953.

Si x_{EtOH} = 0.06, entonces por medio de la ecuación (*K*), x_{H_2O} = 0.94, y a partir de la referencia citada,

$$\gamma_{EtOH} = 3.34 \qquad \text{y} \qquad \gamma_{H_2O} = 1.00$$

Por la ecuación (*M*),

$$y_{C_2H_4} = 1 - (0.907)(3.34)(0.06) - (0.493)(1.00)(0.94) = 0.355$$

En consecuencia, el valor de *K* dado por la ecuación (*L*) es:

$$K = \frac{(0.0493)(0.06)(3.34)}{(0.355)(0.94)(1.00)} = 0.0296$$

Este resultado está en suficiente concordancia con el valor 0.0310, hallado a partir de los datos de la reacción estándar, como para seguir con cálculos adicionales inútiles, siendo la composición de la fase líquida esencialmente como se supuso (x_{EtOH} = 0.06, x_{H_2O} = 0.94). Las composiciones restantes de la fase vapor ($y_{C_2H_4}$ ya ha sido determinada como 0.356) se encuentran resolviendo la ecuación (*I*) para y_{H_2O} o y_{EtOH}. Todos los resultados se resumen en la tabla siguiente.

	x_i	y_i
EtOH	0.060	0.180
H_2O	0.940	0.464
C_2H_4	0.000	0.356
	$\sum_i x_i = 1.000$	$\sum_i y_i = 1.000$

Estos resultados son probablemente estimaciones razonables de los valores reales, suponiendo que no ocurren otras reacciones.

13.8 REGLA DE LA FASE Y TEOREMA DE DUHEM PARA SISTEMAS CON TRANSFORMACIONES QUÍMICAS

La regla de la fase (aplicable a las propiedades intensivas) tal y como se analiza en las secciones 2.7 y 10.2 para sistemas sin transformaciones de identidad química de π fases y *N* especies químicas es:

$$F = 2 - \pi + N$$

Se debe modificar para su aplicación en sistemas en los que ocurren reacciones químicas. Las variables de la regla de la fase no cambian: temperatura, presión y $N - 1$ fracciones mol en cada fase. El número total de estas variables es $2 + (N - 1)(\pi)$. Las mismas ecuaciones de equilibrio de fase se aplican como antes, y son un total de $(\pi - 1)(N)$. Sin embargo, la ecuación (13.8) proporciona para cada reacción independiente una relación adicional que se debe satisfacer en el equilibrio. Puesto que las μ_i son funciones de la temperatura, la

presión y las composiciones de fase, la ecuación (13.8) representa una relación que conecta las variables de la regla de la fase. Si hay r reacciones químicas independientes en equilibrio dentro del sistema, hay un total de $(\pi - 1)(N) + r$ ecuaciones independientes que relacionan las variables de la regla de la fase. Tomando la diferencia entre el número de variables y el número de ecuaciones se obtiene:

$$F = [2 + (N - 1)(\pi)] - [(\pi - 1)(N) + r]$$

o

$$\boxed{F = 2 - \pi + N - r} \tag{13.36}$$

Ésta es la regla de la fase para los sistemas con reacciones.

El único problema restante para su aplicación es determinar el número de reacciones químicas independientes. Esto se puede realizar sistemáticamente como sigue:

- Escriba las ecuaciones químicas para la formación, a partir de los *elementos constituyentes*, de cada compuesto químico considerado en el sistema.
- Combine estas ecuaciones con el fin de eliminar de ellas todos los elementos no considerados en el sistema *como elementos*. Un procedimiento sistemático es seleccionar una ecuación y combinarla con cada una de las otras del conjunto para eliminar un elemento particular. A continuación se repite el proceso para eliminar otro elemento del nuevo conjunto de ecuaciones; esto se hace para cada elemento que se elimina [véase el ejemplo 13.11*d*)] y, por lo general, el conjunto se reduce en una ecuación por cada elemento anulado. No obstante, puede ocurrir la eliminación simultánea de dos o más elementos.

El conjunto de las r ecuaciones resultantes de este proceso de reducción es un conjunto completo de reacciones independientes para las N especies consideradas presentes en el sistema. De cualquier modo, es posible llegar a conjuntos diferentes de acuerdo con la forma como se realice el proceso de reducción, aunque todos los conjuntos de dimensión r resulten equivalentes. El procedimiento de reducción también asegura la siguiente relación:

$r \geq$ número de compuestos presentes en el sistema
– número de elementos constituyentes *no* presentes *como elementos*.

El equilibrio de fase y las ecuaciones de equilibrio de la reacción química son los únicos considerados en el enfoque anterior que interrelacionan las variables de la regla de la fase. Sin embargo, en ciertos casos se pueden poner *restricciones especiales* sobre el sistema que permiten escribir ecuaciones que sustituyan a las ya consideradas en el desarrollo de la ecuación (13.36). Si el número de ecuaciones resultantes a partir de estas restricciones especiales es s, la ecuación (13.36) se debe modificar para considerar estas s ecuaciones adicionales. La forma aún más general de la regla de la fase que resulta es:

$$\boxed{F = 2 - \pi + N - r - s} \tag{13.37}$$

El ejemplo 13.11 muestra cómo las ecuaciones (13.36) y (13.37) pueden aplicarse a sistemas específicos.

Ejemplo 13.11

Establezca el número de grados de libertad F para cada uno de los sistemas siguientes.

a) Un sistema de dos especies miscibles no reactivas que existe como un azeótropo en equilibrio vapor/líquido.

b) Un sistema preparado por la descomposición parcial de $CaCO_3$ en un espacio desocupado.

c) Un sistema preparado por la descomposición parcial de NH_4Cl en un espacio desocupado.

d) Un sistema consistente de los gases CO, CO_2, H_2, H_2O y CH_4 en equilibrio químico.

Solución 13.11

a) El sistema consta de dos especies sin tranformación de identidad química en dos fases. Si no hubiera un azeótropo, se aplicaría la ecuación (13.36):

$$F = 2 - \pi + N - r = 2 - 2 + 2 - 0 = 2$$

Éste es el resultado normal para el EVL binario. Sin embargo, se impone una restricción especial sobre el sistema: es un azeótropo. Lo anterior proporciona una ecuación, $x_1 = y_1$, no considerada en el desarrollo de la ecuación (13.36). En estos términos, la ecuación (13.37) con $s = 1$ lleva a $F = 1$. Si en el sistema está un azeótropo, en tal caso sólo una variable de la regla de la fase —T, P o x_1 (= y_1)— puede especificarse arbitrariamente.

b) En este caso, ocurre una reacción química individual:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

y $r = 1$. Están presentes tres especies químicas, y tres fases: $CaCO_3$ sólido, CaO sólido y CO_2 gaseoso. Se podría pensar que se ha impuesto una restricción especial por el requisito de que el sistema se prepare de una manera específica, por descomposición de $CaCO_3$. Pero no es el caso, puesto que este requisito no puede resultar en ninguna ecuación que conecte las variables de la regla de la fase. Debido a esto,

$$F = 2 - \pi + N - r - s = 2 - 3 + 3 - 1 - 0 = 1$$

hay sólo un grado de libertad, razón por la que el $CaCO_3$ ejerce una presión de descomposición fija a una T dada.

c) La reacción química en este caso es:

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

Tres especies, pero sólo dos fases, están presentes en este caso: NH_4Cl sólido y una mezcla de gases de NH_3 y HCl. Además, se impone una restricción especial por el requisito de que el sistema se forme por descomposición de NH_4Cl. Esto significa que la fase gas es equimolar en NH_3 y HCl. De este modo se puede escribir una ecuación especial, $y_{NH_3} = y_{HCl}$ (= 0.5), que conecta las variables de la regla de la fase. Al aplicar la ecuación (13.37) se obtiene:

$$F = 2 - \pi + N - r - s = 2 - 2 + 3 - 1 - 1 = 1$$

y el sistema tiene únicamente un grado de libertad. Este resultado es el mismo que para el inciso *b*), y es cuestión de experiencia ver que NH_4Cl tiene una presión de descomposición fija a una temperatura dada. Se llega a esta conclusión en forma muy diferente en los dos casos.

d) Este sistema contiene cinco especies, todas en una sola fase gas, sin restricciones especiales, por lo que sólo falta determinar *r*. Las reacciones de formación para los compuestos presentes son:

$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ (*A*)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ (*B*)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ (*C*)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ (*D*)

La eliminación sistemática de C y O_2, los elementos no presentes en el sistema, conduce a dos ecuaciones. Un par de tales ecuaciones se obtiene de la siguiente manera. Al eliminar C del conjunto de ecuaciones por la combinación de la ecuación (*B*), primero con la ecuación (*A*) y a continuación con la ecuación (*D*). Las dos reacciones resultantes son:

$$\text{De } (B) \text{ y } (A)\text{: } CO + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (E)$$

$$\text{De } (B) \text{ y } (D)\text{: } CH_4 + O_2 \rightarrow 2H_2 + CO_2 \qquad (F)$$

Las ecuaciones (*C*), (*E*) y (*F*) son el conjunto nuevo, y ahora eliminamos O_2 mediante la combinación de la ecuación (*C*), primero con la ecuación (*E*) y después con la ecuación (*F*). Esto conduce a:

$$\text{De } (C) \text{ y } (E)\text{: } CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad (G)$$

$$\text{De } (C) \text{ y } (F)\text{: } CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad (H)$$

Las ecuaciones (*G*) y (*H*) son un conjunto independiente e indican que $r = 2$. El uso de diferentes procedimientos de eliminación produce otros pares de ecuaciones, pero siempre sólo dos ecuaciones.

Aplicando la ecuación (13.37) se obtiene:

$$F = 2 - \pi + N - r - s = 2 - 1 + 5 - 2 - 0 = 4$$

Este resultado significa que uno es libre de especificar cuatro variables de la regla de la fase, por ejemplo, *T*, *P* y dos fracciones mol, en una mezcla en equilibrio de estas cinco especies químicas, siempre que no se ajuste arbitrariamente nada más. En otras palabras, no puede haber restricciones especiales, tal como la especificación de que el sistema se prepare con ciertas cantidades de CH_4 y H_2O. Esto impondría restricciones especiales a través del balance de materia, reduciéndose a dos los grados de libertad. (Teorema de Duhem; véanse párrafos siguientes.)

El teorema de Duhem para sistemas sin transformaciones de identidad química se desarrolla en la sección 10.2, y establece que, para cualquier sistema cerrado formado inicialmente por masas conocidas de especies químicas particulares, el estado de equilibrio se encuentra *completamente determinado* (tanto las

propiedades extensivas como las intensivas) especificando cualesquiera de las dos variables independientes. Este teorema da la diferencia entre el número de variables independientes que determinan completamente el estado del sistema, y el número de ecuaciones independientes que conecten estas variables:

$$[2 + (N - 1)(\pi) + \pi] - [(\pi - 1)(N) + N] = 2$$

Cuando suceden las reacciones químicas, una nueva variable ε_j se introduce en las ecuaciones de balance de materia para cada reacción independiente. Además, para cada reacción independiente se puede escribir una nueva relación de equilibrio [ecuación (13.8)]. En consecuencia, cuando el equilibrio de la reacción química se sobrepone al equilibrio de fase, aparecen r variables nuevas y r nuevas ecuaciones. Debido a eso, la diferencia entre el número de variables y el de ecuaciones no cambia, y el teorema de Duhem se mantiene como originalmente está establecido para sistemas con o sin transformación química.

La mayoría de los problemas de equilibrio para reacciones químicas se plantean de modo que sean determinados por el teorema de Duhem. El problema habitual es encontrar la composición de un sistema que alcance el equilibrio desde un estado inicial *de cantidades fijas de especies reactivas* al especificarse las *dos* variables T y P.

13.9 EQUILIBRIOS EN REACCIONES MÚLTIPLES

Cuando en un sistema con reacciones su estado de equilibrio depende de dos o más reacciones químicas independientes, la composición de equilibrio puede encontrarse a través de una extensión directa de los métodos desarrollados para reacciones únicas. Lo primero que debe establecerse es un conjunto de reacciones independientes tal y como se plantea en la sección 13.8. A cada reacción independiente se le asocia una coordenada de reacción, de acuerdo con el enfoque de la sección 13.1. Además, se evalúa una constante de equilibrio individual para cada reacción, y la ecuación (13.10) se convierte en:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{\nu_{i,j}} = K_j \tag{13.38}$$

con

$$K_j \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G_j^\circ}{RT} \right) \qquad (j = 1, 2, \ldots, r)$$

Para una reacción en fase gas, la ecuación (13.38) toma la forma:

$$\prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^\circ} \right)^{\nu_{i,j}} = K_j \tag{13.39}$$

Si la mezcla de equilibrio es un gas ideal,

$$\prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{-\nu_j} K_j \tag{13.40}$$

Para r reacciones independientes existen r ecuaciones individuales de esta clase, y las y_i se pueden eliminar utilizando la ecuación (13.7) a favor de las r coordenadas de reacción ε_j. Por lo tanto se resuelve el conjunto de ecuaciones simultáneamente para las r coordenadas de reacción, como se ilustra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 13.12

Se desintegra una cantidad que se alimenta de *n*-butano puro a 750 K y 1.2 bar para producir olefinas. Únicamente dos reacciones tienen conversiones de equilibrio favorables bajo estas condiciones:

$$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \quad (I)$$

$$C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4 \quad (II)$$

Si estas reacciones logran el equilibrio, ¿cuál es la composición del producto?

Con la información del apéndice C y los procedimientos ilustrados en el ejemplo 13.4, se calculan las constantes de equilibrio a 750 K:

$$K_I = 3.856 \qquad \text{y} \qquad K_{II} = 268.4$$

Solución 13.12

Las ecuaciones que relacionan la composición del producto con las coordenadas de la reacción se desarrollan como en el ejemplo 13.3. Con una base de 1 mol de *n*-butano de alimentación, en este caso son:

$$y_{C_4H_{10}} = \frac{1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II}}{1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II}}$$

$$y_{C_2H_4} = y_{C_2H_6} = \frac{\varepsilon_I}{1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II}} \qquad y_{C_3H_6} = y_{CH_4} = \frac{\varepsilon_{II}}{1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II}}$$

Las relaciones de equilibrio, según la ecuación (13.40), son:

$$\frac{y_{C_2H_4} y_{C_2H_6}}{y_{C_4H_{10}}} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1} K_I \qquad \frac{y_{C_3H_6} y_{CH_4}}{y_{C_4H_{10}}} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1} K_{II}$$

Al combinar estas ecuaciones de equilibrio con las de fracción mol:

$$\frac{{\varepsilon_I}^2}{(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II})(1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II})} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1} K_I \qquad (A)$$

$$\frac{{\varepsilon_{II}}^2}{(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II})(1 + \varepsilon_I + \varepsilon_{II})} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1} K_{II} \qquad (B)$$

Si se divide la ecuación (*B*) entre la ecuación (*A*) y se resuelve para ε_{II}:

$$\varepsilon_{II} = \kappa \varepsilon_I \qquad (C)$$

donde

$$\kappa \equiv \left(\frac{K_{II}}{K_I}\right)^{1/2} \qquad (D)$$

Combinando las ecuaciones (*A*) y (*C*), después de algunas reducciones, se obtiene la solución para ε_I:

$$\varepsilon_I = \left[\frac{K_I(P^\circ/P)}{1 + K_I(P^\circ/P)(\kappa + 1)^2}\right]^{1/2} \qquad (E)$$

Al sustituir los valores numéricos en las ecuaciones (*D*), (*E*) y (*C*) se obtiene:

$$\kappa = \left(\frac{268.4}{3.856}\right)^{1/2} = 8.343$$

$$\varepsilon_{\rm I} = \left[\frac{(3.856)(1/1.2)}{1 + (3.856)(1/1.2)(9.343)^2}\right]^{1/2} = 0.1068$$

$$\varepsilon_{\rm II} = (8.343)(0.1068) = 0.8914$$

Por consiguiente, la composición del gas producto es:

$$y_{C_4H_{10}} = 0.0010 \qquad y_{C_2H_4} = y_{C_2H_6} = 0.0534 \qquad y_{C_3H_6} = y_{CH_4} = 0.4461$$

Para este esquema de reacción sencillo, es posible una solución analítica. Sin embargo, con frecuencia se requiere de técnicas numéricas para la solución de los problemas de equilibrio en reacciones múltiples.

Ejemplo 13.13

Un lecho de carbón (suponga carbón puro) en un gasificador de carbón se alimenta con vapor y aire, y genera una corriente de gas que contiene H_2, CO, O_2, H_2O, CO_2 y N_2. Si la alimentación al gasificador consiste de 1 mol de vapor y 2.38 mol de aire, calcule la composición de equilibrio de la corriente de gas en P = 20 bar para temperaturas de 1 000, 1 100, 1 200, 1 300, 1 400 y 1 500 K. La información disponible se lista en la siguiente tabla.

	ΔG_f°/J mol^{-1}		
T/K	H_2O	CO	CO_2
1 000	−192 420	−200 240	−395 790
1 100	−187 000	−209 110	−395 960
1 200	−181 380	−217 830	−396 020
1 300	−175 720	−226 530	−396 080
1 400	−170 020	−235 130	−396 130
1 500	−164 310	−243 740	−396 160

Solución 13.13

La corriente de alimentación al lecho de carbón consta de 1 mol de vapor y 2.38 mol de aire, que contiene:

$$O_2 : (0.21)(2.38) = 0.5 \text{ mol} \qquad N_2 : (0.79)(2.38) = 1.88 \text{ mol}$$

Las especies presentes en el equilibrio son C, H_2, CO, O_2, H_2O, CO_2 y N_2. Las reacciones de formación para los compuestos presentes son:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \quad \text{(I)}$$

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \quad \text{(II)}$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \text{(III)}$$

Porque los elementos hidrógeno, oxígeno y carbono se suponen presentes en el sistema, este conjunto de tres reacciones independientes es un conjunto completo.

Todas las especies están presentes como gases excepto el carbón, que es una fase sólida pura. En la expresión de equilibrio, la ecuación (13.38), que es la relación de fugacidad del carbón puro, es $\hat{f}_C / f_C^\circ = f_C / f_C^\circ$; esto es, la fugacidad del carbón a 20 bar dividida entre la fugacidad del carbón a 1 bar. Puesto que el efecto de la presión sobre la fugacidad de un sólido es muy pequeño, la suposición de que esta relación es igual a uno introduce un error despreciable. En tal caso, la relación de fugacidad para el carbón es $\hat{f}_C / f_C^\circ = 1$, y se puede omitir de la expresión de equilibrio. Con la suposición de que las especies restantes son gases ideales, la ecuación (13.40) se escribe únicamente para la fase gas, proporcionando las siguientes expresiones de equilibrio para las reacciones de la (I) a la (III):

$$K_I = \frac{y_{H_2O}}{y_{O_2}^{1/2}\, y_{H_2}} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1/2} \qquad K_{II} = \frac{y_{CO}}{y_{O_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{1/2} \qquad K_{III} = \frac{y_{CO_2}}{y_{O_2}}$$

Las coordenadas de reacción para las tres reacciones se designan por ε_I, ε_{II} y ε_{III} y son en este caso los valores de equilibrio. Para el estado inicial

$$n_{H_2} = n_{CO} = n_{CO_2} = 0 \qquad n_{H_2O} = 1 \qquad n_{O_2} = 0.5 \qquad n_{N_2} = 1.88$$

Además, como sólo se consideran las especies de la fase gas,

$$\nu_I = -\frac{1}{2} \qquad \nu_{II} = \frac{1}{2} \qquad \nu_{III} = 0$$

Al aplicar la ecuación (13.7) para cada especie se obtiene:

$$y_{H_2} = \frac{-\varepsilon_I}{3.38 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)/2} \qquad y_{CO} = \frac{\varepsilon_{II}}{3.38 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)/2}$$

$$y_{O_2} = \frac{\frac{1}{2}(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II}) - \varepsilon_{III}}{3.38 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)/2} \qquad y_{H_2O} = \frac{1 + \varepsilon_I}{3.38 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)/2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\varepsilon_{III}}{3.38 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)/2} \qquad y_{N_2} = \frac{1.88}{3.38 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_I)/2}$$

Si se sustituyen estas expresiones para y_i en las ecuaciones de equilibrio se obtiene:

$$K_I = \frac{(1 + \varepsilon_I)(2n)^{1/2}(P/P^\circ)^{-1/2}}{(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II} - 2\varepsilon_{III})^{1/2}(-\varepsilon_I)}$$

$$K_{II} = \frac{\sqrt{2}\varepsilon_{II}(P/P^\circ)^{1/2}}{(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II} - 2\varepsilon_{III})^{1/2} n^{1/2}}$$

$$K_{III} = \frac{2\varepsilon_{III}}{(1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II} - 2\varepsilon_{III})}$$

donde
$$n \equiv 3.38 + \frac{\varepsilon_{II} - \varepsilon_I}{2}$$

Se encuentra que los valores numéricos de K_j calculados a través de la ecuación (13.11) son muy grandes. Por ejemplo, a 1 500 K,

$$\ln K_I = \frac{-\Delta G_I^\circ}{RT} = \frac{164\,310}{(8.314)(1\,500)} = 13.2 \qquad K_I \sim 10^6$$

$$\ln K_{II} = \frac{-\Delta G_{II}^\circ}{RT} = \frac{243\,740}{(8.314)(1\,500)} = 19.6 \qquad K_{II} \sim 10^8$$

$$\ln K_{III} = \frac{-\Delta G_{III}^\circ}{RT} = \frac{396\,160}{(8.314)(1\,500)} = 31.8 \qquad K_{III} \sim 10^{14}$$

Con cada valor tan grande de K_j, la cantidad $1 - \varepsilon_I - \varepsilon_{II} - 2\varepsilon_{III}$ en el denominador de cada ecuación de equilibrio debe ser cercana a cero, lo cual significa que la fracción mol de oxígeno en la mezcla de equilibrio es muy pequeña. Para propósitos prácticos, no hay oxígeno presente.

En consecuencia, se reformula el problema eliminando O_2 de las reacciones de formación. Para esto, la ecuación (I) se combina, primero con la ecuación (II) y a continuación con la ecuación (III). Lo anterior conduce a dos ecuaciones:

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \qquad (a)$$

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO \qquad (b)$$

Las ecuaciones de equilibrio correspondientes son:

$$K_a = \frac{y_{CO}^2}{y_{CO_2}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \qquad\qquad K_b = \frac{y_{H_2} y_{CO}}{y_{H_2O}}\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Se ha especificado que la corriente de entrada contenga 1 mol H_2, 0.5 mol O_2 y 1.88 mol N_2. Como el O_2 se ha eliminado del conjunto de ecuaciones de reacción, se reemplaza en la alimentación 0.5 mol O_2 por 0.5 mol CO_2. La suposición es que esta cantidad de CO_2 se ha formado por una reacción previa de las 0.5 mol O_2 con carbón. De esta manera, la corriente de alimentación equivalente contiene 1 mol H_2, 0.5 mol CO_2 y 1.88 mol N_2. Cuando se aplica la ecuación (13.7) a las ecuaciones (a) y (b) se obtiene:

$$y_{H_2} = \frac{\varepsilon_b}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b} \qquad\qquad y_{CO} = \frac{2\varepsilon_a + \varepsilon_b}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

$$y_{H_2O} = \frac{1 - \varepsilon_b}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b} \qquad\qquad y_{CO_2} = \frac{0.5 - \varepsilon_a}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

$$y_{N_2} = \frac{1.88}{3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b}$$

Puesto que los valores de y_i deben encontrarse entre cero y la unidad, las dos expresiones de la izquierda y las dos de la derecha muestran que:

$$0 \leq \varepsilon_b \leq 1 \qquad\qquad -0.5 \leq \varepsilon_a \leq 0.5$$

Al combinar las expresiones para las y_i con las ecuaciones de equilibrio se obtiene:

$$K_a = \frac{(2\varepsilon_a + \varepsilon_b)^2}{(0.5 - \varepsilon_a)(3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)} \left(\frac{P}{P^\circ}\right) \qquad (A)$$

$$K_b = \frac{\varepsilon_b(2\varepsilon_a + \varepsilon_b)}{(1 - \varepsilon_b)(3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)} \left(\frac{P}{P^\circ}\right) \qquad (B)$$

Para la reacción (*a*) a 1 000 K,

$$\Delta G^\circ_{1\,000} = 2(-200\,240) - (-395\,790) = -4\,690$$

y por la ecuación (13.11),

$$\ln K_a = \frac{4\,690}{(8.314)(1\,000)} = 0.5641 \qquad K_a = 1.758$$

De manera similar, para la reacción (*b*),

$$\Delta G^\circ_{1000} = (-200\,240) - (-192\,420) = -7\,820$$

y

$$\ln K_b = \frac{7\,820}{(8.314)(1\,000)} = 0.9406 \qquad K_b = 2.561$$

Las ecuaciones (*A*) y (*B*) con estos valores para K_a y K_b y con $(P/P^\circ) = 20$ constituyen dos ecuaciones no lineales con ε_a y ε_b desconocidas. Se puede idear un esquema de iteración *propio* para su solución, aunque es atractivo utilizar el método de Newton para resolver un arreglo de ecuaciones algebraicas no lineales. Esto se describe y aplica a este ejemplo en el apéndice I. Además, en el apéndice D.2 se incluye el programa en Mathcad® para resolver tales ecuaciones. Los resultados de los cálculos para todas las temperaturas se muestran en la siguiente tabla:

T/K	K_a	K_b	ε_a	ε_b
1 000	1.758	2.561	−0.0506	0.5336
1 100	11.405	11.219	0.1210	0.7124
1 200	53.155	38.609	0.3168	0.8551
1 300	194.430	110.064	0.4301	0.9357
1 400	584.85	268.76	0.4739	0.9713
1 500	1 514.12	583.58	0.4896	0.9863

Los valores de las fracciones mol y_i de las especies en la mezcla en equilibrio se calculan mediante las ecuaciones ya conocidas. Los resultados de todos estos cálculos aparecen en la siguiente tabla y se representan gráficamente en la figura 13.5.

T/K	y_{H_2}	y_{CO}	y_{H_2O}	y_{CO_2}	y_{N_2}
1 000	0.138	0.112	0.121	0.143	0.486
1 100	0.169	0.226	0.068	0.090	0.447
1 200	0.188	0.327	0.032	0.040	0.413
1 300	0.197	0.378	0.014	0.015	0.396
1 400	0.201	0.398	0.006	0.005	0.390
1 500	0.203	0.405	0.003	0.002	0.387

A las temperaturas más altas, los valores de ε_a y ε_b se acercan a sus límites superiores de 0.5 y 1.0, indicando que las reacciones (*a*) y (*b*) se desarrollan casi completamente. En tal límite, al cual se aproximan mucho más a temperaturas más altas, las fracciones mol de CO_2 y H_2O tienden a cero, y para las especies en el producto,

$$y_{H_2} = \frac{1}{3.38 + 0.5 + 1.0} = 0.205$$

$$y_{CO} = \frac{1 + 1}{3.38 + 0.5 + 1.0} = 0.410$$

$$y_{N_2} = \frac{1.88}{3.38 + 0.5 + 1.0} = 0.385$$

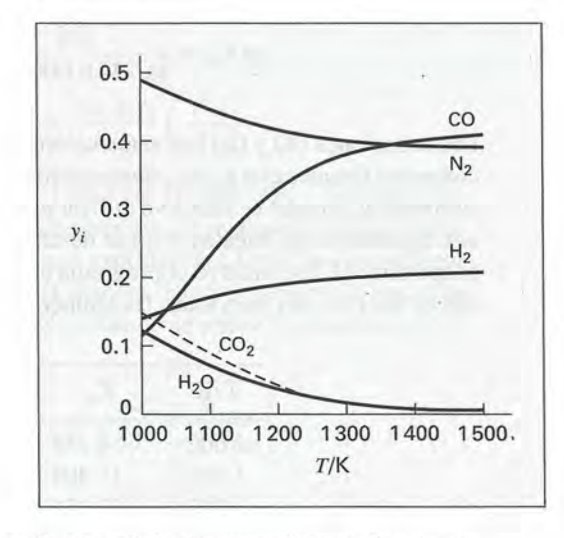


Figura 13.5: Composiciones de equilibrio para los productos gaseosos del ejemplo 13.13.

En este ejemplo se ha supuesto una profundidad suficiente de lecho de carbón de forma que los gases se aproximen al equilibrio mientras se encuentran en contacto con el carbón incandescente. Éste no es necesariamente el caso, ya que si el oxígeno y el vapor se suministran con una rapidez muy alta, las reacciones pueden no lograr el equilibrio, o pueden alcanzarlo después de que han dejado el lecho de carbón. En este caso, el carbón no se halla presente en el equilibrio y el problema se debe reformular.

Si bien las ecuaciones (*A*) y (*B*) del ejemplo anterior se resolvieron fácilmente, el método de las constantes de equilibrio no se presta para la estandarización de forma que sea posible escribir un programa *general* para una solución por computadora. Un criterio alternativo de equilibrio, mencionado en la sección 13.2, se fundamenta en el hecho de que la energía de Gibbs total del sistema alcanza su valor mínimo en el equilibrio, como se ilustra para una reacción individual en la figura 13.1. Al aplicarse a reacciones múltiples, este criterio es la base para un esquema general de solución por computadora.

La energía de Gibbs total de un sistema de una sola fase planteada por la ecuación (11.2) muestra que:

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \ldots, n_N)$$

El problema es encontrar el conjunto $\{n_i\}$ que minimiza a G^t para unas T y P determinadas, sujetándose a las restricciones de los balances de materia. La solución estándar a este problema se basa en el método de multiplicadores indeterminados de Lagrange. El procedimiento para reacciones en fase gas se describe a continuación.

1. La primera etapa consiste en formular las ecuaciones restrictivas, es decir, los balances de materia. Aunque las especies moleculares reactivas no se mantienen en un sistema cerrado, el número total de átomos de cada *elemento* es constante. Sea el subíndice k el que identifique a un átomo particular. En tal caso, se define A_k como el número total de masas atómicas del k-ésimo elemento en el sistema, determinado según la constitución inicial del sistema. Además, se supone que a_{ik} es el número de átomos del k-ésimo elemento presente en cada molécula de la especie química i. Por lo tanto, el balance de materia en cada elemento k puede escribirse como:

$$\boxed{\sum_i n_i a_{ik} = A_k \qquad (k = 1, 2, \ldots, w)} \tag{13.41}$$

o

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, w)$$

donde w es el número total de elementos contenidos en el sistema.

2. A continuación, se incluyen los multiplicadores de Lagrange λ_k, uno por cada elemento, multiplicando cada balance de elemento por su λ_k:

$$\lambda_k\left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k\right) = 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, w)$$

Estas ecuaciones se suman sobre k, dando:

$$\sum_k \lambda_k\left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k\right) = 0$$

3. En consecuencia, se genera una nueva función F de la adición de esta última suma con G^t. De este modo,

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k\left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k\right)$$

Esta nueva función es idéntica a G^t, porque el término de la sumatoria es cero. No obstante, las derivadas parciales de F y G^t con respecto a n_i son diferentes, debido a que la función F incorpora las restricciones de los balances de materia.

4. El valor mínimo F (y G^t) ocurre cuando todas las derivadas parciales $(\partial F / \partial n_i)_{T,P,n_j}$ son cero. Por lo tanto, al derivar la ecuación anterior y hacer que las derivadas resultantes sean iguales a cero:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

Como el primer término en la derecha de la igualdad es la definición del potencial químico [véase la ecuación (11.1)], esta ecuación puede escribirse como:

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{13.42}$$

Sin embargo, el potencial químico se da por medio de la ecuación (13.9):

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln(\hat{f}_i / f_i^\circ)$$

Para reacciones en fase gas y estados estándar como los gases ideales puros a 1 bar [o 1(atm)]:

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln(\hat{f}_i / P^\circ)$$

Si G_i° se ajusta igual a cero de manera arbitraria para todos los *elementos* en sus estados estándar, enseguida para los compuestos se cumple $G_i^\circ = \Delta G_{f_i}^\circ$, que es el cambio en la energía de Gibbs estándar de formación para la especie i. Además, se incluye el coeficiente de fugacidad eliminando a la fugacidad a través de la ecuación (11.52), $\hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$. Con estas sustituciones, la ecuación para μ_i se convierte en:

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^\circ + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i P / P^\circ)$$

La combinación con la ecuación (13.42) da:

$$\boxed{\Delta G_{f_i}^\circ + RT \ln(y_i \hat{\phi}_i P / P^\circ) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{13.43}$$

Observe que P° es 1 bar, expresado en las unidades utilizadas para la presión. Si la especie i es un elemento, $\Delta G_{f_i}^\circ$ es cero.

La ecuación (13.43) representa N ecuaciones de equilibrio, una para cada especie química; la ecuación (13.41) representa w ecuaciones de balance de materia, una por cada elemento —un total de $N + w$ ecuaciones—. Las incógnitas en estas ecuaciones son los n_i (observe que $y_i = n_i / \Sigma_i n_i$), de los cuales hay N, y los λ_k, de los cuales hay w —un total de $N + w$ incógnitas—. De este modo el número de ecuaciones es suficiente para determinar todas las incógnitas.

En el análisis anterior se ha supuesto que se conocen todas las $\hat{\phi}_i$. Si la fase es un gas ideal, en tal caso $\hat{\phi}_i = 1$ para cada especie. Si la fase es una solución ideal, $\hat{\phi}_i = \phi_i$, los valores por lo menos se pueden calcular. Para gases reales, $\hat{\phi}_i$ es una función del conjunto $\{y_i\}$, el cual se está calculando. Por esto, se recomienda un procedimiento iterativo. Los cálculos se inician con $\hat{\phi}_i = 1$ para todas las i. Por lo tanto la solución de las ecuaciones proporciona un conjunto preliminar de $\{y_i\}$. Este resultado por lo general es adecuado para presiones bajas o altas temperaturas. Cuando no es satisfactorio, se usa una ecuación de estado junto con las $\{y_i\}$ calculadas para dar un conjunto nuevo de $\{\hat{\phi}_i\}$ aproximadamente más correcto, para su uso en la ecuación

(13.43). A continuación se determina un nuevo conjunto $\{y_i\}$. El proceso se repite hasta que sucesivas iteraciones no produzcan un cambio significativo en $\{y_i\}$. Todos los cálculos son adecuados para el uso de la computadora, incluyendo el cálculo de $\{\hat{\phi}_i\}$ por ecuaciones como la (11.64).

En el procedimiento apenas descrito, la interrogante sobre qué reacciones químicas están implicadas jamás entran de manera directa en ninguna de las ecuaciones. De cualquie modo, la elección de un conjunto de especies es completamente equivalente a la elección de un conjunto de reacciones independientes entre las especies. En cualquier caso, siempre se necesita elegir un conjunto de especies o un conjunto equivalente de reacciones independientes, y las diferentes selecciones producen resultados distintos.

Ejemplo 13.14

Calcule las composiciones de equilibrio a 1 000 K y 1 bar de un sistema en fase gas que contenga las especies CH_4, H_2O, CO, CO_2 y H_2. En el estado inicial antes de la reacción se encuentran presentes 2 mol CH_4 y 3 mol H_2O. Los valores de $\Delta G^\circ_{f_i}$ a 1 000 K son:

$$\Delta G^\circ_{f_{CH_4}} = 19\,720 \text{ J mol}^{-1} \qquad \Delta G^\circ_{f_{H_2O}} = -192\,420 \text{ J mol}^{-1}$$
$$\Delta G^\circ_{f_{CO}} = -200\,240 \text{ J mol}^{-1} \qquad \Delta G^\circ_{f_{CO_2}} = -395\,790 \text{ J mol}^{-1}$$

Solución 13.14

Los valores requeridos de A_k se determinan a partir de los números iniciales de mol, y los valores de a_{ik} vienen directamente de las fórmulas químicas de las especies, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

	Elemento k		
	Carbón	Oxígeno	Hidrógeno
	A_k = número de masas atómicas de k en el sistema		
	$A_C = 2$	$A_O = 3$	$A_H = 14$
Especie i	a_{ik} = número de atómos de k por molécula de i		
CH_4	$a_{CH_4,C} = 1$	$a_{CH_4,O} = 0$	$a_{CH_4,H} = 4$
H_2O	$a_{H_2O,C} = 0$	$a_{H_2O,O} = 1$	$a_{H_2O,H} = 2$
CO	$a_{CO,C} = 1$	$a_{CO,O} = 1$	$a_{CO,H} = 0$
CO_2	$a_{CO_2,C} = 1$	$a_{CO_2,O} = 2$	$a_{CO_2,H} = 0$
H_2	$a_{H_2,C} = 0$	$a_{H_2,O} = 0$	$a_{H_2,H} = 2$

La suposición de gases ideales se justifica para 1 bar y 1 000 K, y cada $\hat{\phi}_i$ es igual a la unidad. Puesto que $P = 1$ bar, $P / P^\circ = 1$, y la ecuación (13.43) se escribe como:

$$\frac{\Delta G^\circ_{f_i}}{RT} + \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i} + \sum_k \frac{\lambda_k}{RT} a_{ik} = 0$$

Por lo tanto, las cinco ecuaciones para las cinco especies quedan como:

$$CH_4: \quad \frac{19\,720}{RT} + \ln \frac{n_{CH_4}}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{4\lambda_H}{RT} = 0$$

$$H_2O: \quad \frac{-192\,420}{RT} + \ln \frac{n_{H_2O}}{\sum_i n_i} + \frac{2\lambda_H}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

$$CO: \quad \frac{-200\,240}{RT} + \ln \frac{n_{CO}}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

$$CO_2: \quad \frac{-395\,790}{RT} + \ln \frac{n_{CO_2}}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{2\lambda_O}{RT} = 0$$

$$H_2: \quad \ln \frac{n_{H_2}}{\sum_i n_i} + \frac{2\lambda_H}{RT} = 0$$

Las tres ecuaciones de balance atómico [ecuación (13.41)] y la ecuación para $\sum_i n_i$ son:

$$C: \quad n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 2$$

$$H: \quad 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 14$$

$$O: \quad n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 3$$

$$\sum_i n_i = n_{CH_4} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{H_2}$$

Con $RT = 8\,314$ J mol^{-1}, la solución simultánea por computadora de las nueve ecuaciones[9] conduce a los resultados siguientes ($y_i = n_i / \sum_i n_i$):

$$y_{CH_4} = 0.0196 \qquad \frac{\lambda_C}{RT} = 0.7635$$

$$y_{H_2O} = 0.0980$$

$$y_{CO} = 0.1743 \qquad \frac{\lambda_O}{RT} = 25.068$$

$$y_{CO_2} = 0.0371$$

$$y_{H_2} = 0.6710 \qquad \frac{\lambda_H}{RT} = 0.1994$$

$$\sum_i y_i = 1.0000$$

Los valores de λ_k / RT no son importantes, pero se incluyen para completar el resultado.

[9] La formulación en Mathcad® para este problema se da en el apéndice D.2.

13.10 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible, muy parecida en algunos aspectos a una celda electrolítica o batería, es un dispositivo en el cual se oxida electroquímicamente un combustible para producir energía eléctrica. Al igual que una batería, consta de dos electrodos, separados por un electrolito. No obstante, los reactivos no se almacenan en la celda, sino que se alimentan continuamente, retirándose de la misma manera los productos de la reacción. De ese modo, la celda de combustible no recibe una carga eléctrica inicial, y en la operación no pierde carga eléctrica. Opera como un sistema de flujo permanente mientras se suministren el combustible y el oxígeno, y produce una corriente eléctrica estable.

Un combustible, por ejemplo hidrógeno, metano, butano, metanol, etc., establece contacto estrecho con un ánodo o electrodo de combustible, y el oxígeno (usualmente en aire) establece contacto estrecho con un cátodo o electrodo de oxígeno. En cada electrodo suceden la mitad de las reacciones de la celda, y su suma es la reacción global. Existen varias clases de celdas de combustible, cada cual caracterizada por un tipo particular de electrólito.[10]

Las celdas que funcionan con hidrógeno como combustible son los dispositivos más simples y sirven para ilustrar principios básicos. Los diagramas esquemáticos de las celdas de hidrógeno/oxígeno aparecen en la figura 13.6. Cuando el electrólito es ácido [figura 13.6*a*)], la reacción que sucede en la mitad de la celda que rodea al electrodo de hidrógeno (ánodo) es:

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2e^-$$

y en el electrodo de oxígeno (cátodo) es:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2\,H^+ \rightarrow H_2O(g)$$

Cuando el electrólito es alcalino [figura 13.6*b*)], la reacción en la mitad de la celda que rodea al ánodo,

$$H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O(g) + 2e^-$$

y en el cátodo:

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2e^- + H_2O(g) \rightarrow 2\,OH^-$$

En cualquier caso, la suma de las reacciones de las semiceldas es la reacción global de la celda:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$$

Por supuesto que esto es la *reacción de combustión* del hidrógeno, aunque en la celda no se presenta la combustión en el sentido de quemar.

Los electrones con carga negativa (e^-) se liberan en el ánodo, producen una corriente eléctrica en un circuito externo, y son atraídos por la reacción que ocurre en el cátodo. A pesar de que el electrólito no permite el paso de los electrones, proporciona un camino para la migración de un ion de un electrodo al otro. Con un electrólito ácido, el catión H^+ migra del ánodo al cátodo, mientras con un electrólito alcalino el anión OH^- migra del cátodo al ánodo.

Para muchas aplicaciones prácticas, la celda de combustible de hidrógeno/oxígeno más satisfactoria se construye alrededor de un polímero sólido que sirve como electrólito ácido. Puesto que éste es muy delgado y conduce iones H^+, o protones, se conoce como una membrana de intercambio de protones. Cada lado de la membrana se une a un electrodo poroso de carbón impregnado con platino finamente dividido que funciona

[10] Detalles de la construcción de varias clases de celdas de combustible y extensas explicaciones sobre su funcionamiento se encuentran en J. Larminie y A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, England, 2000.

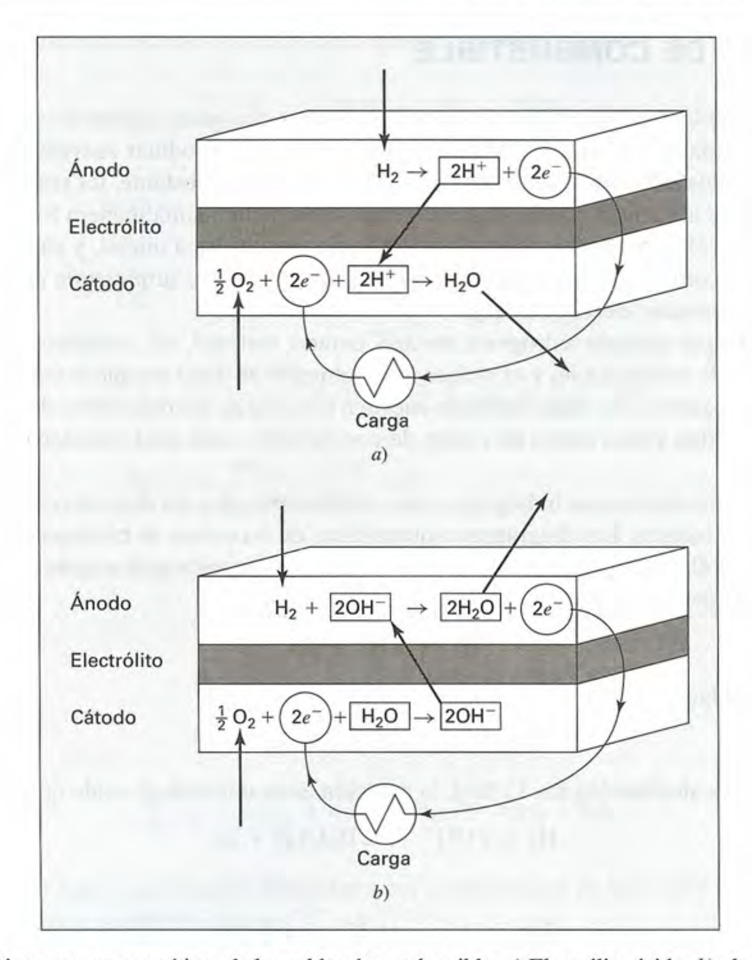


Figura 13.6: Diagramas esquemáticos de las celdas de combustible. *a*) Electrólito ácido; *b*) electrólito alcalino.

como catalizador. Los electrodos porosos proporcionan un área superficial muy grande para la reacción y acomodan hacia dentro de la celda la difusión del hidrógeno y oxígeno y hacia fuera el vapor de agua. Las celdas pueden alinearse y conectarse en serie para hacer unidades muy compactas con la fem requerida en el borne o extremo de la toma. Funcionan típicamente a temperaturas cercanas a los 60°C.

Puesto que la operación de la celda de combustible es un proceso de flujo estable, la primera ley toma la forma:

$$\Delta H = Q + W_{\text{elect}}$$

donde se omiten los términos de energías potencial y cinética por ser insignificantes, y el trabajo de la flecha se sustituye por el trabajo eléctrico. Si la celda funciona *reversible e isotérmicamente*,

$$Q = T\Delta S \qquad \text{y} \qquad \Delta H = T\Delta S + W_{\text{elect}}$$

Por lo tanto, el trabajo eléctrico de una celda reversible es:

$$W_{\text{elect}} = \Delta H - T\Delta S = \Delta G \tag{13.44}$$

donde Δ indica un cambio de una propiedad de la reacción. La transferencia de calor hacia los alrededores requerida para una operación isotérmica es:

$$Q = \Delta H - \Delta G \tag{13.45}$$

Con referencia a la figura 13.6*a*), se observa que por cada molécula consumida de hidrógeno, dos electrones pasan al circuito externo. A partir de 1 mol H_2, la carga (q) que se transfiere entre los electrodos es:

$$q = 2N_A(-e) \text{ coulomb}$$

donde $-e$ es la carga de cada electrón y N_A el número de Avogadro. Puesto que N_Ae es la constante de Faraday $\mathcal{F}$, entonces $q = -2\mathcal{F}$.[11] En consecuencia, el trabajo eléctrico es el producto de la carga transferida y la fem (E volt) de la celda:

$$W_{\text{elect}} = -2\mathcal{F}E \text{ joule}$$

Por lo tanto, la fem de una celda reversible es:

$$E = \frac{-W_{\text{elect}}}{2\mathcal{F}} = \frac{-\Delta G}{2\mathcal{F}} \tag{13.46}$$

Estas ecuaciones pueden aplicarse a una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno funcionando a 25°C y 1 bar con H_2 y O_2 puros como reactivos, y vapor de H_2O puro como producto. Si se consideran dichas especies como gases ideales, en tal caso la reacción que ocurre es la de formación estándar para $H_2O(g)$ a 298.15 K, para la cual los valores de la tabla C.4 son:

$$\Delta H = \Delta H^\circ_{f_{298}} = -241\,818 \text{ J mol}^{-1} \qquad \text{y} \qquad \Delta G = \Delta G^\circ_{f_{298}} = -228\,572 \text{ J mol}^{-1}$$

En tal caso, las ecuaciones (13.44) a (13.46) llevan a:

$$W_{\text{elect}} = -228\,572 \text{ J mol}^{-1} \qquad Q = -13\,246 \text{ J mol}^{-1} \qquad E = 1.184 \text{ volts}$$

Si, como es el caso más común, el aire es la fuente de oxígeno, la celda recibe O_2 a su presión parcial en el aire. Como la entalpía de los gases ideales es independiente de la presión, el cambio de entalpía de la reacción para la celda no varía. Sin embargo, se afecta el cambio en la energía de Gibbs de la reacción. Mediante la ecuación (11.24),

$$G_i^{ig} - \bar{G}_i^{ig} = -RT \ln y_i$$

Por lo tanto, a partir de 1 mol H_2O formado,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G^\circ_{f_{298}} + (0.5)(G^{ig}_{O_2} - \bar{G}^{ig}_{O_2}) \\ &= \Delta G^\circ_{f_{298}} - 0.5RT \ln y_{O_2} \\ &= -228\,572 - (0.5)(8.314)(298.15)(\ln 0.21) = -226\,638\end{aligned}$$

De las ecuaciones (13.44) a la (13.46) ahora se obtiene:

$$W_{\text{elect}} = -226\,638 \text{ J mol}^{-1} \qquad Q = -15\,180 \text{ J mol}^{-1} \qquad E = 1.174 \text{ volts}$$

[11] La constante de Faraday es igual a 96 485 coulomb mol^{-1}.

El uso de aire en vez de oxígeno puro no reduce significativamente la fem ni el trabajo de salida de una celda reversible.

Los cambios de entalpía y de energía de Gibbs de la reacción se dan como funciones de la temperatura por medio de las ecuaciones (4.18) y (13.18). Para una temperatura de la celda de 60°C (333.15 K), las integrales en estas ecuaciones se evalúan como:

$$\int_{298.15}^{333.15} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = \text{IDCPH(298.15,333.15;-1.5985,0.775E-3,0.0,0.1515E+5)}$$
$$= -42.0472$$
$$\int_{298.15}^{333.15} \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \text{IDCPS(298.15,333.15;-1.5985,0.775E-3,0.0,0.1515E+5)}$$
$$= -0.13334$$

En tal caso, las ecuaciones (4.18) y (13.18) producen:

$$\Delta H^\circ_{f_{333}} = -242\,168 \text{ J mol}^{-1} \qquad \text{y} \qquad \Delta G^\circ_{f_{333}} = -226\,997 \text{ J mol}^{-1}$$

Con la operación de la celda a 1 bar y el oxígeno extraído del aire, $\Delta H = \Delta H^\circ_{f333}$ y

$$\Delta G = -226\,997 - (0.5)(8.314)(333.15)(\ln 0.21) = -224\,836 \text{ J mol}^{-1}$$

De las ecuaciones (13.44) a la (13.46) ahora se obtiene:

$$W_{\text{elect}} = -224\,836 \text{ J mol}^{-1} \qquad Q = -17\,332 \text{ J mol}^{-1} \qquad E = 1.165 \text{ volts}$$

De esta manera, la operación de la celda a 60ºC en vez de 25°C reduce en sólo una pequeña cantidad el voltaje y el trabajo de salida de una celda reversible.

Estos cálculos para una celda reversible muestran que el trabajo eléctrico producido es más de 90% del calor que se hubiera liberado (ΔH) por la combustión real del combustible. Si se hubiera suministrado este calor a una máquina de Carnot funcionando a niveles prácticos de temperatura, se convertiría en trabajo una fracción mucho más pequeña. El funcionamiento reversible de una celda de combustible implica que un potenciómetro equilibra exactamente su fem, con el resultado de que sea despreciable su corriente de salida. En operación real bajo una carga razonable, las irreversibilidades internas reducen inevitablemente la fem de la celda y disminuyen su producción de trabajo eléctrico, mientras aumenta la cantidad de transferencia de calor a los alrededores. La fem de funcionamiento en las celdas de combustible hidrógeno/oxígeno es 0.6-0.7 volts, y su trabajo útil es cercano a 50% del poder calorífico del combustible. No obstante, las irreversibilidades de la celda de combustible son mucho menores que las inherentes a la combustión del mismo. Esto tiene las ventajas adicionales de simplicidad, de un funcionamiento limpio y silencioso, y de producir energía eléctrica de manera directa. Otros combustibles diferentes del hidrógeno pueden ser apropiados para el uso en la celda de combustible, pero es necesario desarrollar catalizadores efectivos. El metanol, por ejemplo, reacciona en el ánodo de una celda de combustible con membrana de intercambio de protón de acuerdo con la ecuación:

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow 6H^+ + 6e^- + CO_2$$

En el cátodo ocurre la reacción acostumbrada del oxígeno para formar vapor de agua.

PROBLEMAS

13.1. Desarrolle expresiones para las fracciones mol de las especies reactivas como funciones de la coordenada de reacción para:

a) Un sistema que inicialmente contiene 2 mol de NH_3 y 5 mol de O_2, y que experimenta la reacción:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

b) Un sistema que inicialmente contiene 3 mol de H_2S y 5 mol de O_2, y que experimenta la reacción:

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$$

c) Un sistema que inicialmente contiene 3 mol de NO_2, 4 mol de NH_3 y 1 mol de N_2, y que experimenta la reacción:

$$6NO_2(g) + 8NH_3(g) \rightarrow 7N_2(g) + 12H_2O(g)$$

13.2. Un sistema que inicialmente contiene 2 mol de C_2H_4 y 3 mol de O_2 experimenta las reacciones:

$$C_2H_4(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow \langle(CH_2)_2\rangle O(g)$$

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

Desarrolle expresiones para las fracciones mol de las especies reactivas en función de las coordenadas de las reacciones para ambas reacciones.

13.3. Un sistema inicialmente formado por 2 mol de CO_2, 5 mol de H_2 y 1 mol de CO, se somete a las reacciones:

$$CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g) + H_2O(g)$$
$$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

Desarrolle expresiones para las fracciones mol de las especies reactivas en función de las coordenadas de las reacciones para ambas.

13.4. Considere la reacción de transformación a gas de agua:

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightarrow H_2O(g) + CO(g)$$

A altas temperaturas y presiones de bajas a moderadas, las especies reactivas forman una mezcla de gas ideal. Por la ecuación (11.27):

$$G = \sum_i y_i G_i + RT \sum_i y_i \ln y_i$$

Cuando las energías de Gibbs de los elementos en sus estados estándar se hacen iguales a cero, $G_i = \Delta G^\circ_{f_i}$ para cada especie, y por lo tanto:

$$G = \sum_i y_i \,\Delta G^\circ_{f_i} + RT \sum_i y_i \ln y_i \qquad (A)$$

Al principio de la sección 13.2 se observa que la ecuación (14.68) es un criterio de equilibrio. Si se aplica a la reacción de transformación a gas de agua en el entendido de que T y P son constantes, dicha ecuación será:

$$dG^t = d(nG) = n\,dG + G\,dn = 0 \qquad\qquad n\frac{dG}{d\varepsilon} + G\frac{dn}{d\varepsilon} = 0$$

No obstante, en este caso, $dn\,/\,d\varepsilon = 0$. Debido a esto, el criterio de equilibrio será:

$$\frac{dG}{d\varepsilon} = 0 \tag{B}$$

Una vez que y_i se elimina en favor de ε, la ecuación (A) relaciona a G con ε. La información para $\Delta G^\circ_{f_i}$ de los compuestos de interés se dan en el ejemplo 13.13. Para una temperatura de 1 000 K (la reacción no se ve afectada por P) y para una alimentación de 1 mol H_2 y 1 mol CO_2:

a) Determine el valor de equilibrio para ε aplicando la ecuación (B).
b) Trace una gráfica de G en función de ε, e indique la posición del valor de equilibrio para ε que se establece en el inciso *a*).

13.5. Resuelva una vez más el problema 13.4 para una temperatura de:

a) 1 100 K; *b*) 1 200 K; *c*) 1 300 K.

13.6. Use el método de las constantes de equilibrio para verificar el valor de ε encontrado como respuesta en uno de los siguientes:

a) Problema 13.4; *b*) Problema 13.5*a*); *c*) Problema 13.5*b*); *d*) Problema 13.5*c*).

13.7. Desarrolle una ecuación general para el cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción ΔG° en función de la temperatura, para una de las reacciones que se proporcionan en los incisos *a*), *f*), *i*), *n*), *r*), *t*), *u*), *x*) y *y*) del problema 4.21.

13.8. Para los gases ideales, es posible desarrollar expresiones matemáticas exactas para el efecto de T y P sobre ε_e. Por brevedad, sea $\prod_i (y_i)^{\nu_i} \equiv K_y$. En tal caso:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial K_y}{\partial T}\right)_P \frac{d\varepsilon_e}{dK_y} \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial K_y}{\partial P}\right)_T \frac{d\varepsilon_e}{dK_y}$$

Use las ecuaciones (13.28) y (13.14) para mostrar que:

a) $\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \frac{K_y}{RT^2}\frac{d\varepsilon_e}{dK_y}\Delta H^\circ$

b) $\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = \frac{K_y}{P}\frac{d\varepsilon_e}{dK_y}(-\nu)$

c) $d\varepsilon_e\,/\,dK_y$ es siempre positiva. (Observe que es igualmente válido y quizá más fácil mostrar que el recíproco es positivo.)

13.9. Para la reacción de síntesis del amoniaco escrita como:

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

con 0.5 mol N_2 y 1.5 mol H_2 como cantidades iniciales de los reactivos y con la suposición de que la mezcla en equilibrio es un gas ideal, pruebe que:

$$\varepsilon_e = 1 - \left(1 + 1.299K\frac{P}{P^\circ}\right)^{-1/2}$$

13.10. A Pedro, Pablo y Fátima, alumnos de la clase de termodinámica, se les pidió encontrar la composición de equilibrio a unas T y P particulares y ciertas cantidades iniciales de los reactivos, para la reacción siguiente en fase gas:

$$2NH_3 + 3NO \rightarrow 3H_2O + \tfrac{5}{2}N_2 \qquad (A)$$

Cada uno resolvió correctamente el problema de una manera diferente. Fátima apoyó su solución en la reacción (A) como está escrita. Pablo, quien prefiere los números enteros, multiplica la reacción (A) por 2:

$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 6H_2O + 5N_2 \qquad (B)$$

Pedro, quien por lo general hace las cosas al revés, se enfrenta con la reacción:

$$3H_2O + \tfrac{5}{2}N_2 \rightarrow 2NH_3 + 3NO \qquad (C)$$

Escriba las ecuaciones de equilibrio químico para las tres reacciones, e indique cómo se relacionan las constantes de equilibrio; en seguida, muestre por qué obtuvieron Pedro, Pablo y Fátima el mismo resultado.

13.11. La reacción siguiente alcanza el equilibrio a 500°C y 2 bar:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

Si el sistema inicialmente contiene 5 mol de HCl por cada mol de oxígeno, ¿cuál es la composición del sistema en equilibrio? Suponga gases ideales.

13.12. La reacción siguiente alcanza el equilibrio a 650°C y presión atmosférica:

$$N_2(g) + C_2H_2(g) \rightarrow 2HCN(g)$$

Si el sistema inicialmente es una mezcla equimolar de nitrógeno y acetileno, ¿cuál es la composición del sistema en el equilibrio? ¿Cuál sería el efecto de duplicar la presión? Suponga gases ideales.

13.13. La reacción siguiente alcanza el equilibrio a 350°C y 3 bar:

$$CH_3CHO(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

Si el sistema contiene inicialmente 1.5 mol de H_2 por cada mol de acetaldehído, ¿cuál es la composición del sistema en equilibrio? ¿Cuál sería el efecto de reducir la presión a 1 bar? Suponga gases ideales.

13.14. La reacción siguiente alcanza el equilibrio a 650ºC y presión atmosférica:

$$C_6H_5CH{:}CH_2(g) + H_2(g) \rightarrow C_6H_5.C_2H_5(g)$$

Si el sistema contiene inicialmente 1.5 mol de H_2 por cada mol de estireno, ¿cuál es la composición del sistema en equilibrio? Suponga gases ideales.

13.15. La corriente de gas de un quemador de azufre se compone de 15% mol de SO_2, 20% mol de O_2 y 65% mol de N_2. Esta corriente de gas a 1 bar y 480ºC entra a un convertidor catalítico, donde el SO_2 se oxida a SO_3. Suponiendo que la reacción alcanza el equilibrio, ¿cuánto calor se debe eliminar del convertidor para mantener condiciones isotérmicas? Considere en su respuesta la entrada de 1 mol de gas.

13.16. Para la reacción de desintegración,

$$C_3H_8(g) \rightarrow C_2H_4(g) + CH_4(g)$$

La conversión de equilibrio resulta insignificante a 300 K, pero se considera apreciable a temperaturas arriba de 500 K. Para la presión de 1 bar, determine:

a) La conversión fraccionaria del propano a 625 K.
b) La temperatura a la cual la conversión fraccionaria es de 85%.

13.17. Se produce etileno por la deshidrogenación del etano. Si la alimentación incluye 0.5 mol de vapor (un diluyente inerte) por mol de etano y si la reacción alcanza el equilibrio a 1 100 K y 1 bar, ¿cuál es la composición del gas producto libre de agua?

13.18. La producción de 1,3-butadieno puede realizarse por la deshidrogenación de 1-buteno:

$$C_2H_5CH{:}CH_2(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + H_2(g)$$

Las reacciones laterales se eliminan por medio de la introducción de vapor. Si el equilibrio se logra a 950 K y 1 bar y si el producto del reactor contiene 10% mol de 1,3-butadieno, encuentre:

a) Las fracciones mol de las otras especies en el gas producto.
b) La fracción mol de vapor requerida en la alimentación.

13.19. La producción de 1,3-butadieno se realiza por la deshidrogenación del *n*-butano:

$$C_4H_{10}(g) \rightarrow CH_2{:}CHCH{:}CH_2(g) + 2H_2(g)$$

Las reacciones laterales se eliminan por medio de la introducción de vapor. Si se logra el equilibrio a 925 K y 1 bar, y si el producto del reactor contiene 12% mol de 1,3-butadieno, encuentre:

a) Las fracciones mol de las otras especies en el gas producto.
b) La fracción mol de vapor requerida en la alimentación.

13.20. Para la reacción de síntesis del amoniaco,

$$\tfrac{1}{2}N_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$$

la conversión de equilibrio hacia amoniaco es considerable a 300 K, pero disminuye rápidamente conforme aumenta T. Sin embargo, la rapidez de la reacción es apreciable sólo a altas temperaturas. Si la alimentación consiste de una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en proporciones estequiométricas,

a) ¿Cuál es la fracción mol de equilibrio del amoniaco a 1 bar y 300 K?
b) ¿A qué temperatura la fracción mol de equilibrio del amoniaco es igual a 0.50 para una presión de 1 bar?
c) ¿A qué temperatura la fracción mol de equilibrio del amoniaco es igual a 0.50 para una presión de 100 bar, suponiendo que la mezcla de equilibrio es un gas ideal?
d) ¿A qué temperatura la fracción mol de equilibrio del amoniaco es igual a 0.50 para una presión de 100 bar, suponiendo que la mezcla de equilibrio es una solución ideal de gases?

13.21. Para la reacción de síntesis del metanol,

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

la conversión de equilibrio del metanol es considerable a 300 K, pero disminuye rápidamente cuando aumenta T. No obstante, la rapidez de la reacción es apreciable sólo a altas temperaturas. Si la alimentación consiste de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en proporciones estequiométricas,

a) ¿Cuál es la fracción mol de equilibrio del metanol a 1 bar y 300 K?
b) ¿A qué temperatura la fracción mol de equilibrio del metanol es igual a 0.50 para una presión de 1 bar?
c) ¿A qué temperatura la fracción mol de equilibrio del metanol es igual a 0.50 para una presión de 100 bar, suponiendo que la mezcla de equilibrio es un gas ideal?
d) ¿A qué temperatura la fracción mol de equilibrio del metanol es igual a 0.50 para una presión de 100 bar, suponiendo que la mezcla de equilibrio es una solución ideal de gases?

13.22. La piedra caliza ($CaCO_3$) se descompone por calentamiento para producir cal (CaO) y dióxido de carbono. ¿A qué temperatura se da la descomposición de la piedra caliza bajo una presión de 1 atm?

13.23. El cloruro de amoniaco [$NH_4Cl(s)$] se descompone por calentamiento para producir una mezcla de gas de amoniaco y ácido clorhídrico. ¿A qué temperatura el cloruro de amoniaco tiene una presión de descomposición de 1.5 bar? Para $NH_4Cl(s)$, $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -314\,430$ y $\Delta G^\circ_{f_{298}} = -202\,870$ J.

13.24. Un sistema químicamente reactivo contiene las siguientes especies en fase gas: NH_3, NO, NO_2, O_2 y H_2O. Determine un conjunto completo de reacciones independientes para este sistema. ¿Cuántos grados de libertad tiene el sistema?

13.25. Las composiciones relativas de los contaminantes NO y NO_2 en el aire son gobernadas por la reacción,

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NO_2$$

Para el aire que contiene 21% mol de O_2 a 25°C y 1.0133 bar, ¿cuál es la concentración de NO en partes por millón si la concentración total de los dos óxidos de nitrógeno es 5 ppm?

13.26. Considere la oxidación en fase gas del etileno a óxido de etileno a una presión de 1 bar con 25% de exceso de aire. Si los reactivos entran al proceso a 25°C, si la reacción se conduce en forma adiabática hacia el equilibrio, y si no hay reacciones laterales, determine la composición y la temperatura de la corriente de producto del reactor.

13.27. El negro de humo se produce por la descomposición del metano:

$$CH_4(g) \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$$

Para el equilibrio a 650°C y 1 bar,

a) ¿Cuál es la composición de la fase gas si entra metano puro al reactor, y qué fracción del metano se descompone?
b) Repita el inciso *a*) si la alimentación es una mezcla equimolar de metano y nitrógeno.

13.28. Considere las reacciones,

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO(g)$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$$

Si llegan al equilibrio después de la combustión en una máquina de combustión interna a 2 000 K y 200 bar, calcule las fracciones mol de NO y NO_2 presentes para que las fracciones mol de nitrógeno y oxígeno en los productos de combustión sean de 0.70 y 0.05.

13.29. Las refinerías con frecuencia desechan H_2S y SO_2. La siguiente reacción sugiere una manera de deshacerse de ambos a la vez:

$$2H_2S(g) + SO_2(g) \rightarrow 3S(s) + 2H_2O(g)$$

Para reactivos en proporción estequiométrica, calcule el porcentaje de conversión de cada reactivo si la reacción llega al equilibrio a 450°C y 8 bar.

13.30. Las especies N_2O_4 y NO_2 como gases alcanzan el equilibrio por la reacción: $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$.

a) Para $T = 350$ K y $P = 5$ bar, calcule la fracción mol de estas especies en la mezcla de equilibrio. Suponga gases ideales.
b) Si una mezcla en equilibrio de N_2O_4 y NO_2 en las condiciones del inciso *a*) pasa a través de una válvula de estrangulamiento hasta alcanzar una presión de 1 bar y a través de un intercambiador de calor que restaura su temperatura inicial, ¿cuánto calor se debe intercambiar, suponiendo que se alcanza de nuevo el equilibrio químico en el estado final? Sustente la respuesta con una cantidad de la mezcla equivalente a 1 mol N_2O_4, es decir, como si todo el NO_2 estuviera presente como N_2O_4.

13.31. La siguiente reacción de isomerización ocurre en fase *líquida*: A → B, donde A y B son líquidos miscibles para los cuales: $G^E/RT = 0.1x_A x_B$. Si $\Delta G^\circ_{298} = -1\,000$ J, ¿cuál es la composición de equilibrio de la mezcla a 25°C? ¿Cuánto error se introduce si se supone que A y B forman una solución ideal?

13.32. El gas hidrógeno se produce haciendo reaccionar vapor de agua con "gas de agua" (una mezcla equimolar de H_2 y CO que se obtiene mediante la reacción de vapor de agua con carbón). Una corriente de "gas de agua" mezclada con vapor de agua se pasa sobre un catalizador para convertir CO a CO_2 por la reacción:

$$H_2O(g) + CO(g) \rightarrow H_2(g) + CO_2(g)$$

Posteriormente, el agua que no reacciona se condensa y el dióxido de carbono se absorbe, dejando un producto que es en su mayor parte hidrógeno. Las condiciones de equilibrio son 1 bar y 800 K.

a) ¿Habría alguna ventaja en realizar la reacción a presiones superiores a 1 bar?
b) ¿Al incrementar la temperatura de equilibrio aumentaría la conversión de CO?
c) Para las condiciones de equilibrio proporcionadas, determine la relación molar del vapor de agua con respecto al "gas de agua" (H_2 + CO) que se requiere para producir un gas *producto* que contenga sólo 2% mol de CO después de enfriarse a 20°C, donde el H_2O que no reaccionó ha sido virtualmente condensada por completo.
d) ¿Hay algún peligro de que se forme carbono sólido en las condiciones de equilibrio asociadas a la reacción siguiente?

$$2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$$

13.33. Se alimenta gas a un reactor de síntesis de metanol constituido de 75 % mol de H_2, 15 % mol de CO, 5% mol de CO_2 y 5% mol de N_2. El sistema llega al equilibrio a 550 K y 100 bar respecto a la siguiente reacción:

$$2H_2(g) + CO(g) \rightarrow CH_3OH(g) \qquad H_2(g) + CO_2(g) \rightarrow CO(g) + H_2O(g)$$

Suponiendo gases ideales, calcule la composición de la mezcla de equilibrio.

13.34. El "gas de síntesis" puede producirse por medio de la reformación catalítica del metano con vapor de agua. Las reacciones son:

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3H_2(g) \qquad CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

Suponga que el equilibrio se alcanza para ambas reacciones a 1 bar y 1 300 K.

a) ¿Sería mejor llevar a cabo la reacción a presiones superiores a 1 bar?
b) ¿Sería mejor llevar a cabo la reacción a una temperatura inferior a 1 300 K?
c) Establezca la relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono en el gas de síntesis si la alimentación consiste de una mezcla equimolar de vapor de agua y metano.
d) Repita el inciso *c*) para una relación molar de vapor de agua a metano de 2 en la alimentación.
e) ¿Cómo se puede alterar la composición de la alimentación para producir una relación más baja de hidrógeno respecto a monóxido de carbono en el gas de síntesis que la obtenida en el inciso *c*)?
f) ¿Hay algún peligro de que el carbono sea depositado por la reacción 2CO → C + CO_2 en las condiciones del inciso *c*)? ¿del inciso *d*)? Si es así, ¿cómo se puede alterar la alimentación para prevenir la deposición de carbono?

13.35. Considere la reacción de isomerización de fase gas: A → B.

a) Suponiendo gases ideales, desarrolle a partir de la ecuación (13.28) la ecuación de equilibrio de la reacción química para el sistema.
b) El resultado del inciso *a*) sugiere que hay *un* grado de libertad para el estado de equilibrio. Verificando que la regla de la fase indica *dos* grados de libertad, explique la discrepancia.

13.36. A baja presión, la reacción de isomerización en fase gas, A → B, ocurre en condiciones tales que están presentes las fases vapor y líquido.

a) Demuestre que el estado de equilibrio es univariante.
b) Suponga que T se conoce. Exponga cómo calcular x_A, y_A y P. Establezca cuidadosamente cualquier suposición, justificándola.

13.37. Plantee las ecuaciones requeridas para la solución del ejemplo 13.14 por el método de las constantes de equilibrio. Verifique que sus ecuaciones den las mismas composiciones de equilibrio obtenidas en el ejemplo.

13.38. Los cálculos de equilibrio de una reacción pueden resultar útiles para el cálculo de las composiciones de las cargas de hidrocarburos. Una carga en particular, disponible como un gas a presión baja a 500 K, se identifica como "aromático C8". En principio puede contener los isómeros de C_8H_{10}: *o*-xileno (OX), *m*-xileno (MX), *p*-xileno (PX) y etilbenceno (EB). Calcular cuánto se halla presente de cada especie, suponiendo que la mezcla de gas alcanza el equilibrio a 500 K y presión baja. Lo siguiente es un conjunto de reacciones independientes (¿por qué?):

OX → MX (I)	OX → PX (II)	OX → EB (III)

a) Escriba las ecuaciones de equilibrio de la reacción para cada ecuación del conjunto. Establezca claramente cualquier suposición.
b) Resuelva el conjunto de ecuaciones para obtener expresiones algebraicas de las fracciones mol de la fase de vapor en equilibrio de las cuatro especies en relación con las constantes de equilibrio $K_{\rm I}$, $K_{\rm II}$, $K_{\rm III}$.
c) Utilice los datos posteriores para calcular los valores numéricos de las constantes de equilibrio a 500 K. Establezca claramente cualquier suposición.
d) Determine los valores numéricos para las fracciones mol de las cuatro especies.

Especie	$\Delta H^\circ_{f_{298}}$/J mol^{-1}	$\Delta G^\circ_{f_{298}}$/J mol^{-1}
OX(g)	19 000	122 200
MX(g)	17 250	118 900
PX(g)	17 960	121 200
EB(g)	29 920	130 890

13.39. El óxido de etileno como vapor y el agua como líquido, ambos a 25°C y 101.33 kPa, reaccionan para formar una solución líquida que contiene etilenglicol (1,2-etanodiol) en las mismas condiciones:

$$\langle(CH_2)_2\rangle O + H_2O \rightarrow CH_2OH.CH_2OH$$

Si la relación molar inicial del óxido de etileno con respecto al agua es de 3.0, calcule la conversión de equilibrio del óxido de etileno a etilenglicol.

En equilibrio, el sistema se compone de líquido y vapor también en equilibrio, y el estado intensivo del sistema se fija mediante la especificación de T y P. Por lo tanto, en primer lugar es preciso determinar las composiciones de la fase, que son independientes de la proporción de los reactivos. En tal caso, estos resultados pueden ser aplicados en las ecuaciones de balance de material para hallar la conversión de equilibrio.

Seleccione los estados estándar para el agua y el etilenglicol, líquidos puros a 1 bar y para el óxido de etileno el gas ideal puro a 1 bar. Suponga presente algo de agua en la fase líquida que tiene un coeficiente de actividad de la unidad y que la fase vapor es un gas ideal. La presión parcial del óxido de etileno sobre la fase líquida está dada por:

$$p_i/kPa = 415\, x_i$$

La presión de vapor del etilenglicol a 25°C es tan baja que su concentración en la fase de vapor es despreciable.

13.40. En la ingeniería de las reacciones químicas se utilizan medidas especiales para la distribución de productos cuando ocurren reacciones múltiples. Dos de éstas son la de *rendimiento* Y_j y la *selectividad* $S_{j/k}$. Adoptemos las definiciones siguientes:[12]

$$Y_j \equiv \frac{\text{moles formadas del producto deseado } j}{\text{moles de } j \text{ que se formarían sin reacciones colaterales y con el completo consumo del reactivo limitante}}$$

$$S_{j/k} \equiv \frac{\text{moles formadas del producto deseado } j}{\text{moles formadas del producto no deseado } k}$$

Para cualquier aplicación en particular, el rendimiento y la selectividad pueden ser relacionadas con las cantidades de los componentes y las coordenadas de reacción. Para esquemas de dos reacciones las coordenadas de dicho par de reacciones pueden hallarse de Y_j y $S_{j/k}$, permitiendo que se escriban las ecuaciones habituales de balance de material.

Considere las reacciones en fase gas:

$$A + B \rightarrow C \qquad (I) \qquad\qquad A + C \rightarrow D \qquad (II)$$

En este caso, C es el producto deseado, y D es el subproducto no deseado. Si la alimentación para un reactor de flujo estable contiene 10 kmol hr^{-1} de A y 15 kmol hr^{-1} de B, y si $Y_C = 0.40$ y $S_{C/D} = 2.0$, calcule las cantidades del producto completo y la composición del mismo (en fracciones molares) empleando las coordenadas de reacción.

[12] R. M. Felder y R. W. Rousseau, *Elementary Principles of Chemical Processes,* 3a edición, sec. 4.6d, Wiley, Nueva York, 2000.

13.41. Los siguientes problemas involucran estequiometría de reacciones químicas y se resuelven mediante el uso de coordenadas de reacción.

a) La alimentación a un reactor se compone de 50 kmol hr^{-1} de la especie A, y 50 kmol hr^{-1} de la especie B. Ocurren dos reacciones independientes:

$$A + B \rightarrow C \quad (I) \qquad\qquad A + C \rightarrow D \quad (II)$$

El análisis de los gases que se descargan muestra fracciones molares: $y_A = 0.05$ y $y_B = 0.10$.

i) ¿Cuál es la relación de descarga del reactor en kmol hr^{-1}?
ii) ¿Cuáles son las fracciones molares y_C y y_D en la corriente de salida ?

b) La alimentación a un reactor en fase gas se compone de 40 kmol hr^{-1} de la especie A y 40 kmol hr^{-1} de la especie B. Ocurren dos reacciones independientes:

$$A + B \rightarrow C \quad (I) \qquad\qquad A + 2B \rightarrow D \quad (II)$$

El análisis de la descarga gaseosa muestra fracciones molares: $y_C = 0.52$ y $y_D = 0.04$. Determine las cantidades (kmol hr^{-1}) de todas las especies en la corriente de descarga.

c) La alimentación a un reactor en fase gas es de 100 kmol hr^{-1} de la especie pura A. Ocurren dos reacciones independientes:

$$A \rightarrow B + C \quad (I) \qquad\qquad A + B \rightarrow D \quad (II)$$

La reacción (I) produce la valiosa especie C y el producto secundario B. La reacción lateral (II) produce el subproducto D. El análisis de la corriente gaseosa muestra fracciones molares: $y_C = 0.30$ y $y_D = 0.10$. Calcule las cantidades (kmol hr^{-1}) de todas las especies en la corriente de descarga.

d) La alimentación en un reactor en fase gas es de 100 kmol hr^{-1}, que contiene 40% mol de la especie A y 60% mol de la especie B. Ocurren dos reacciones independientes:

$$A + B \rightarrow C \quad (I) \qquad\qquad A + B \rightarrow D + E \quad (II)$$

El análisis de los residuos gaseosos muestra fracciones molares: $y_C = 0.25$ y $y_D = 0.20$. Calcule:

i) Las cantidades (kmol hr^{-1}) de todas las especies en la corriente de salida.
ii) Las fracciones molares de todas las especies en la corriente de salida.

13.42. La siguiente es una regla empírica de seguridad industrial: los compuestos con una gran ΔG_f° positiva deben manejarse y almacenarse con mucha precaución. Explique por qué.

13.43. Dos importantes clases de reacciones son: las reacciones de *oxidación* y las de *desintegración*. Una es invariablemente endotérmica; la otra, exotérmica. ¿Cuál corresponde a cada clase? ¿Para qué clase de reacciones (oxidación o desintegración) aumenta la conversión de equilibrio al incrementar T?

13.44. El calor estándar de reacción ΔH° para reacciones en fase gas es independiente de la elección de la presión de estado estándar P°. (¿Por qué?) No obstante, el valor numérico de ΔG° para tales reacciones depende de P°. Dos selecciones de P° son convencionales: 1 bar (base adoptada en este texto) y 1.01325 bar. Muestre cómo convertir ΔG° para las reacciones de fase gaseosa con valores basados en $P^\circ = 1$ bar en aquéllos basados en $P^\circ = 1.01325$ bar.

13.45. El etanol es producido por etileno vía la reacción en fase gas:

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(g)$$

Las condiciones de la reacción son 400 K y 2 bar.

a) Determine un valor numérico para la constante de equilibrio K para esta reacción a 298.15 K.
b) Determine un valor numérico para K para esta reacción a 400 K.
c) Determine la composición de la mezcla gaseosa en *equilibrio* para una alimentación equimolar que sólo contiene etileno y H_2O. Establezca todas sus suposiciones.
d) Para la misma alimentación del inciso *c*), pero con $P = 1$ bar, ¿la fracción molar de equilibrio del etanol sería mayor o menor? Explique por qué.

13.46. Una buena fuente de datos de formación para compuestos es el sitio en la red del NIST Chemistry WebBook. Se presentan valores de ΔH_f°, pero no de ΔG_f°. En su lugar, se enumeran valores de entropías absolutas estándar S° para compuestos y elementos. Para ilustrar el uso de los datos NIST, sea H_2O_2 el compuesto de interés. Los valores proporcionados por el Chemistry WebBook son:

- $\Delta H_f^\circ[H_2O_2(g)] = -136.1064$ kJ mol^{-1}
- $S^\circ[H_2O_2(g)] = 232.95$ J mol^{-1} K^{-1}
- $S^\circ[H_2(g)] = 130.680$ J mol^{-1} K^{-1}
- $S^\circ[O_2(g)] = 205.152$ J mol^{-1} K^{-1}

Todos los datos son para el estado de gas ideal a 298.15 K y 1 bar. Determine un valor para $\Delta G_{f_{298}}^\circ$ para $H_2O_2(g)$.

13.47. Las sustancias químicas en fase líquida, grado reactivo, a menudo contienen impurezas como isómeros del compuesto nominal, con un efecto consecuente en la presión de vapor. Esto puede cuantificarse mediante un análisis de equilibrio de fase/equilibrio de reacción. Considere un sistema que contiene los isómeros A y B en equilibrio vapor/líquido, y también en equilibrio con respecto a la reacción A → B a presión relativamente baja.

a) Para la reacción en fase líquida, establezca una expresión para P (la "presión de vapor de mezcla") en términos de P_A^{sat}, P_B^{sat} y K^l, la constante de equilibrio de reacción. Verifique el resultado para los límites $K^l = 0$ y $K^l = \infty$.
b) Para la reacción en fase vapor repita el inciso *a*). En este caso, la constante de equilibrio de la reacción relevante es K^v.

c) Si prevalece el equilibrio, no importa si se supone que la reacción ocurra en una fase o en otra. De este modo, los resultados para los incisos *a*) y *b*) deben ser equivalentes. Haga uso de esta idea para demostrar la conexión entre K^l y K^v a través de las presiones de vapor de especies puras.

d) ¿Por qué la suposición tanto de gases como de soluciones ideales son razonables y prudentes?

e) Los resultados para los incisos *a*) y *b*) sugieren que P depende sólo de T. Muestre que esta afirmación va de acuerdo con la regla de fase.

13.48. La desintegración de propano es un camino para la producción de olefinas ligeras. Supongamos que ocurren *dos* reacciones de desintegración en un reactor de flujo estable:

$$C_3H_8(g) \longrightarrow C_3H_6(g) + H_2(g) \qquad (I)$$

$$C_3H_8(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + CH_4(g) \qquad (II)$$

Calcule la composición del producto si ambas reacciones llegan al equilibrio a 1.2 bar y

a) 750 K; *b*) 1 000 K; *c*) 1 250 K

13.49. Se establece el equilibrio a 425 K y 15 bar para la reacción de isomerización en fase gas:

$$n\text{-}C_4H_{10}(g) \longrightarrow iso\text{-}C_4H_{10}(g)$$

Calcule la composición de la mezcla de equilibrio mediante dos procedimientos:

a) Suponga una mezcla de gas ideal.

b) Suponga una solución ideal con la ecuación de estado dada por la ecuación (3.38).

Compare y discuta los resultados.

Datos: Para el *iso*-butano, $\Delta H^\circ_{f_{298}} = -134\,180$ J mol^{-1}; $\Delta G^\circ_{f_{298}} = -20\,760$ J mol^{-1}

Capítulo 14

Temas sobre los equilibrios de fase

Desde una perspectiva ampliamente empírica, el capítulo 10 presenta los modelos más simples para el equilibrio vapor/líquido, apoyados en las leyes de Raoult y Henry. En la sección 10.5 se describen los cálculos por medio de la ley de Raoult modificada, que resultan adecuados para muchos propósitos, pero están limitados a presiones bajas. Debido a eso, las secciones iniciales del presente capítulo muestran dos procedimientos generales de cálculo del ELV; el primero, a través de una extensión de la ley de Raoult modificada, y el segundo, mediante las ecuaciones de estado. El fundamento teórico para ambos procedimientos se explica en el capítulo 11. El resto del presente capítulo se relaciona de manera más general con los equilibrios de fase, los cuales se estudian en secciones separadas para los equilibrios líquido/líquido, vapor/líquido/líquido, sólido/líquido, sólido/vapor, adsorción y osmótico.

14.1 FORMULACIÓN GAMMA/PHI DEL EVL

La ley de Raoult modificada incluye el coeficiente de actividad para explicar las no idealidades de la fase líquida, pero se encuentra limitada por la suposición de la idealidad en la fase de vapor. Esto último se supera introduciendo el coeficiente de fugacidad de la fase vapor. Para la especie i en una mezcla de vapor, la ecuación (11.52) se escribe como:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P$$

Para la especie i en la fase líquida, la ecuación (11.90) se convierte en:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i$$

La ecuación (11.48) requiere que las dos expresiones anteriores sean iguales; por ello,

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

En este caso, los superíndices v y l no se usan debido a la suposición de que $\hat{\phi}_i$ se refiere a la fase vapor y que γ_i y f_i son propiedades de la fase líquida. Al sustituir la ecuación (11.44) en el lugar de f_i se obtiene:

$$\boxed{y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{14.1}$$

donde
$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \exp\left[-\frac{V_i^l(P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right]$$

Porque el factor de Poynting (representado por la exponencial) a presiones de bajas a moderadas difiere de la unidad por tan sólo unas milésimas, su omisión introduce un error insignificante, por lo que dicha ecuación con frecuencia se simplifica:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \tag{14.2}$$

La ecuación (14.1), llamada la formulación gamma/phi de EVL, se reduce a la ley de Raoult cuando $\Phi_i = \gamma_i = 1$, y a la ley de Raoult modificada cuando $\Phi_i = 1$.

La aplicación sistemática de las ecuaciones (14.1) y (14.2) depende de la disponibilidad de correlaciones de la información a partir de las cuales se pueden obtener valores para P_i^{sat}, Φ_i y γ_i. La presión de vapor de una especie pura se conoce de manera más general por la ecuación de Antoine, ecuación (6.76):

$$\ln P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \tag{14.3}$$

A presiones moderadas, la ecuación (3.38), que es la expansión virial de dos términos en P, por lo general es adecuada para cálculos de propiedad, y los coeficientes de fugacidad de la ecuación (14.2) por lo tanto se conocen a través de la ecuación (11.64), escrita aquí como:

$$\hat{\phi}_i = \exp \frac{P}{RT}\left[B_{ii} + \frac{1}{2}\sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})\right] \tag{14.4}$$

donde $\qquad \delta_{ji} \equiv 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii} \qquad\qquad \delta_{jk} \equiv 2B_{jk} - B_{jj} - B_{kk}$

con $\delta_{ii} = 0$, $\delta_{jj} = 0$, etc., y $\delta_{ij} = \delta_{ji}$, etc. Los valores de los coeficientes viriales resultan de una correlación generalizada, como se representa por ejemplo en las ecuaciones (11.69) a la (11.74). El coeficiente de fugacidad para i pura como vapor saturado ϕ_i^{sat} se obtiene de la ecuación (14.4) con el conjunto δ_{ji} y δ_{jk} igual a cero:

$$\phi_i^{\text{sat}} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}}}{RT} \tag{14.5}$$

Al combinar las ecuaciones (14.2), (14.4) y (14.5) se obtiene:

$$\Phi_i = \exp \frac{B_{ii}(P - P_i^{\text{sat}}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \tag{14.6}$$

Para un sistema binario que incluye a las especies 1 y 2, esto lleva a:

$$\Phi_1 = \exp \frac{B_{11}(P - P_1^{\text{sat}}) + P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \tag{14.7a}$$

$$\Phi_2 = \exp \frac{B_{22}(P - P_2^{\text{sat}}) + P y_1^2 \delta_{12}}{RT} \tag{14.7b}$$

Como se explica en la sección 12.2, los coeficientes de actividad [γ_i en la ecuación (14.1)] se evalúan a partir de modelos para G^E. De este modo, para la información *a T constante* se supone la disponibilidad de una correlación de la forma:

$$\frac{G^E}{RT} = g(x_1, x_2, \ldots, x_{N-1}) \qquad (T \text{ constante})$$

Cálculo para los puntos de rocío y de burbuja

En los ejemplos de las secciones 10.4 y 10.5 es evidente la naturaleza de los cálculos para los puntos de rocío y de burbuja, a partir de la ley de Raoult y la de Raoult modificada. Tales cálculos, realizados a través de la formulación gamma/phi, requieren de un procedimiento iterativo debido a su complejidad funcional:

$$\Phi_i = \Phi(T, P, y_1, y_2, \ldots, y_{N-1})$$
$$\gamma_i = \gamma(T, x_1, x_2, \ldots, x_{N-1})$$
$$P_i^{\text{sat}} = f(T)$$

A las presiones moderadas en las que el planteamiento gamma/phi es apropiado para el EVL, los coeficientes de actividad se consideran independientes de la presión. La necesidad de iterar es evidente. Por ejemplo, un cálculo *BUBL P* para obtener $\{y_i\}$ y P, requiere valores de Φ_i, los cuales son a su vez funciones de P y $\{y_i\}$. Sencillos procedimientos iterativos, descritos en los párrafos siguientes, son aplicables a los cálculos *BUBL P, DEW P, BUBL T* y *DEW T.*

La ecuación (14.1) puede resolverse para y_i o para x_i:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P} \quad (14.8) \qquad x_i = \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (14.9)$$

Como $\sum_i y_i = 1$ y $\sum_i x_i = 1$ estas ecuaciones pueden sumarse para dar:

$$1 = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P} \qquad 1 = \sum_i \frac{y_i \Phi_i P}{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}$$

Al despejar P, estas ecuaciones quedan:

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i} \quad (14.10) \qquad P = \frac{1}{\sum_i y_i \Phi_i / \gamma_i P_i^{\text{sat}}} \quad (14.11)$$

Cálculos BUBL P: La figura 14.1 muestra un algoritmo iterativo para computadora. La entrada consta de los valores conocidos, T y $\{x_i\}$ y los parámetros a evaluar $\{P_i^{\text{sat}}\}$, $\{\gamma_i\}$ y $\{\Phi_i\}$. Puesto que los valores de $\{y_i\}$ necesarios para el cálculo de Φ_i aún se desconocen, se fijan $\Phi_i = 1$. Cada P_i^{sat} se evalúa por la ecuación (14.3) para la T conocida, y los valores de γ_i resultan de una correlación para el coeficiente de actividad. Las ecuaciones (14.10) y (14.8) conducen a P y $\{y_i\}$. Posteriormente, de la ecuación (14.6) se obtiene $\{\Phi_i\}$, que al sustituir en la ecuación (14.10) genera un valor nuevo de P. La iteración continúa hasta que δP, el cambio en P de una iteración a la siguiente, es menor a cierta tolerancia ε, por esto converge a los valores finales para P y $\{y_i\}$.

Cálculos DEW P: La figura 14.2 muestra un algoritmo de cálculo con entrada: T, $\{y_i\}$ y parámetros apropiados. Ni $\{\Phi_i\}$ ni $\{\gamma_i\}$ pueden evaluarse inicialmente, por lo que todos los valores se inicializan igualándolos a uno. La ecuación (14.3) genera $\{P_i^{\text{sat}}\}$ y las ecuaciones (14.11) y (14.9) se resuelven para obtener P y $\{x_i\}$. Al evaluar $\{\gamma_i\}$ y sustituyendo en la ecuación (14.11) se obtiene un valor mejor de P, a partir del cual se determina $\{\Phi_i\}$ mediante la ecuación (14.6). En este caso el circuito iterativo interno converge a valores intermedios para $\{x_i\}$ y $\{\gamma_i\}$. Porque la suma de estos valores calculados de x_i no necesariamente es la unidad, el conjunto se

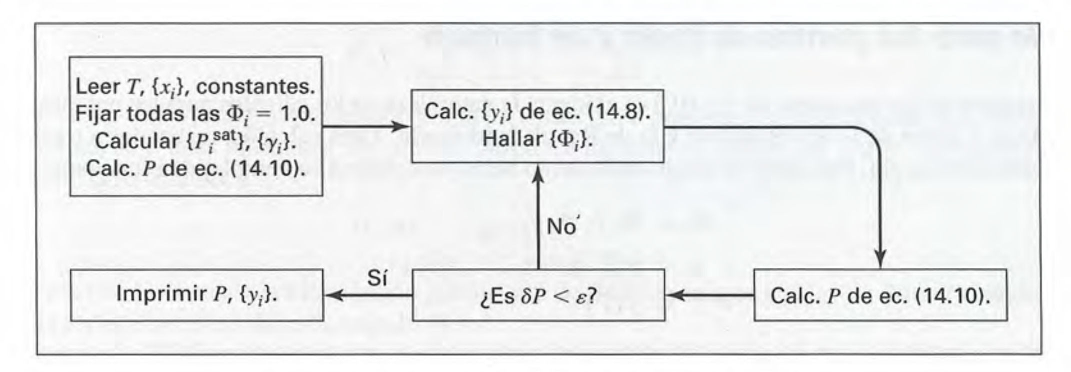


Figura 14.1: Diagrama de flujo para el cálculo *BUBL P*.

normaliza haciendo $x_i = x_i / \sum_i x_i$. El volver a calcular de manera consecutiva P con la ecuación (14.11) conduce al proceso iterativo exterior que se repite hasta la convergencia a los valores finales de P y $\{x_i\}$.

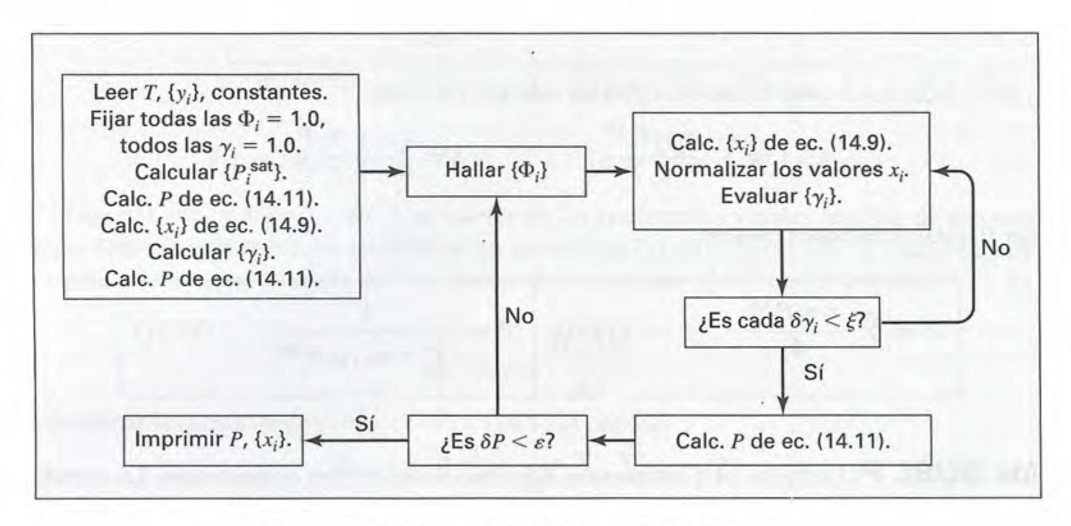


Figura 14.2: Diagrama de flujo para el cálculo *DEW P*.

En los cálculos *BUBL P* y *DEW P*, la temperatura es conocida, por lo que se puede calcular en forma inmediata el valor final de $\{P_i^{sat}\}$. Este no es el caso para los procedimientos *BUBL T* y *DEW T*, en los que se desconoce la temperatura. Como la iteración es controlada por T, se requiere de una estimación inicial, la cual se obtiene, dependiendo de si se conoce $\{x_i\}$ o $\{y_i\}$, por:

$$T = \sum_i x_i T_i^{\text{sat}} \qquad \text{o} \qquad T = \sum_i y_i T_i^{\text{sat}}$$

donde

$$T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \tag{14.12}$$

Si bien las presiones de vapor individuales tienen una gran dependencia de la temperatura, no es así para las *relaciones* de presión de vapor, por lo que los cálculos se facilitan al introducir éstas. Al multiplicar el lado derecho de las ecuaciones (14.10) y (14.11) por P_j^{sat} (fuera de la sumatoria), dividir entre P_j^{sat} (dentro de la sumatoria) y resolviendo para la P_j^{sat} que aparece fuera de la sumatoria se obtiene:

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \gamma_i / \Phi_i)(P_i^{sat}/P_j^{sat})} \tag{14.13}$$

$$P_j^{sat} = P \sum_i \frac{y_i \Phi_i}{\gamma_i} \left(\frac{P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \tag{14.14}$$

Las sumatorias son sobre todas las especies incluyendo a j, que es una *especie seleccionada arbitrariamente*. Una vez conocida P_j^{sat}, los valores correspondientes de T se encuentran a partir de la ecuación (14.3), escrita como sigue:

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \tag{14.15}$$

Cálculos BUBL T: La figura 14.3 muestra un algoritmo iterativo con entrada de P, $\{x_i\}$ y los parámetros. En ausencia de los valores de T y $\{y_i\}$, se inicia con $\Phi_i = 1$. El sencillo esquema de iteración es claro a partir de la figura.

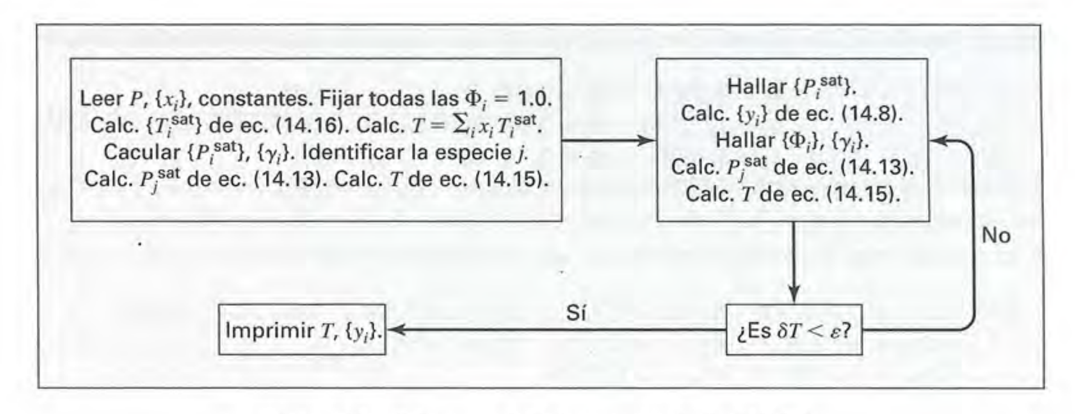


Figura 14.3: Diagrama de flujo para el cálculo *BUBL T*.

Cálculos DEW T: En este caso, no se conocen T ni $\{x_i\}$. El algoritmo iterativo se ilustra detalladamente en la figura 14.4. Como en el procedimiento *DEW P*, la suma del conjunto $\{x_i\}$ calculado dentro del circuito iterativo interno no tiene por qué ser la unidad, por lo que se normaliza estableciendo $x_i = x_i / \sum_i x_i$.

Los cálculos para los puntos de rocío y de burbuja se realizan rápidamente utilizando paquetería de software como Mathcad® y Maple®, en que las iteraciones son parte integral de una rutina de resolución de ecuaciones. Los cálculos para sistemas multicomponentes realizados con los algoritmos iterativos detallados en este caso o con paquetería de software, se llevan a cabo con rapidez por medio de una computadora.

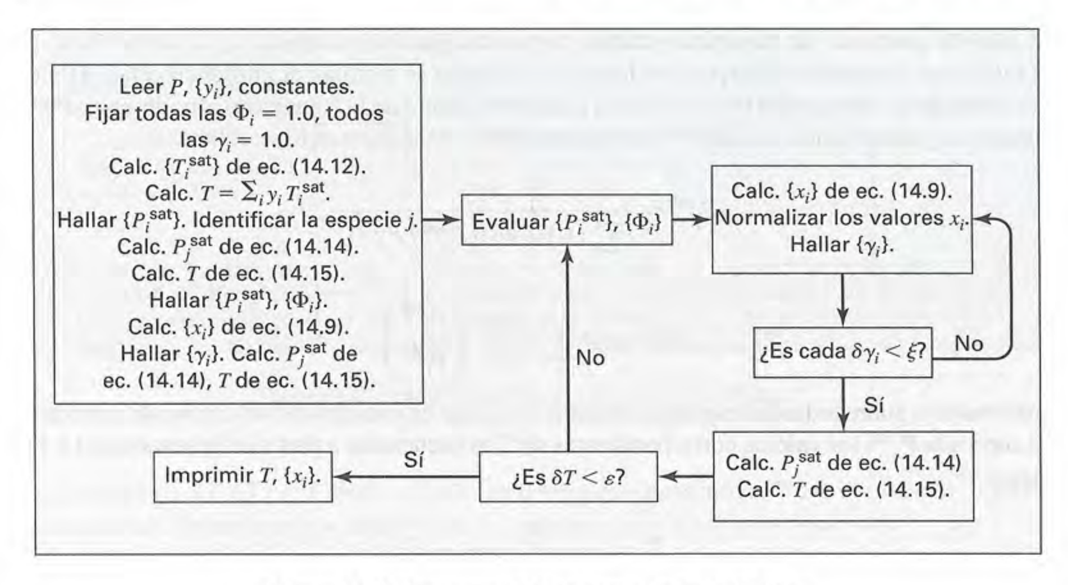


Figura 14.4: Diagrama de flujo para el cálculo *DEW T*.

La tabla 14.1 muestra los resultados para un cálculo completo *BUBL T* del sistema n-hexano(l)/etanol(2)/metilciclopentano(3)/benceno(4). La presión conocida P es 1(atm) y las fracciones molares, también conocidas, para la fase líquida x_i se listan en la segunda columna de la tabla 14.1. Los parámetros para las ecuaciones de Antoine[1] [T en kelvins, P en (atm)], que son suministrados como información de entrada, son:

$$\begin{array}{lll} A_1 = 9.2033 & B_1 = 2\,697.55 & C_1 = -48.78 \\ A_2 = 12.2786 & B_2 = 3\,803.98 & C_2 = -41.68 \\ A_3 = 9.1690 & B_3 = 2\,731.00 & C_3 = -47.11 \\ A_4 = 9.2675 & B_4 = 2\,788.51 & C_4 = -52.36 \end{array}$$

Además, se proporcionan los coeficientes viriales[2] siguientes (en $cm^3\ mol^{-1}$):

$$\begin{array}{llll} B_{11} = -1\,360.1 & B_{12} = -657.0 & B_{13} = -1\,274.2 & B_{14} = -1\,218.8 \\ B_{22} = -1\,174.7 & B_{23} = -621.8 & B_{24} = -589.7 & \\ B_{33} = -1\,191.9 & B_{34} = -1\,137.9 & & \\ B_{44} = -1\,086.9 & & & \end{array}$$

Por último, la información de entrada incluye los parámetros para el método UNIFAC (apéndice H). Los valores calculados de T y las fracciones molares de la fase vapor y_i se comparan satisfactoriamente con valores experimentales.[3] También se listan en la tabla 14.1 los valores calculados finales de P_i^{sat},Φ_i y γ_i.

[1] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, y T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3a. ed., apéndice A. McGraw-Hill, Nueva York, 1977.

[2] A partir de la correlación de J. G. Hayden y J. P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, vol. 14, pp. 209-216, 1975.

[3] J. E. Sinor y J. H. Weber, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 5, pp. 243-247, 1960.

Tabla 14.1: Sistema: *n*-hexano/etanol/metilciclopentano(MCP)/benceno

Cáculos *BUBL T* a 1 (atm).

Especie k	x_i	y_i(calc)	y_i(exp)	P_i^{sat}/(atm)	Φ_i	γ_i
n-hexano(1)	0.162	0.139	0.140	0.797	0.993	1.073
Etanol(2)	0.068	0.279	0.274	0.498	0.999	8.241
MCP(3)	0.656	0.500	0.503	0.725	0.990	1.042
Benceno(4)	0.114	0.082	0.083	0.547	0.983	1.289
T(calc) = 334.82 K		T(exp) = 334.85 K		Iteraciones = 4		

Los cálculos *BUBL T* para los que la tabla 14.1 proporciona los resultados están asociados a una presión de 1(atm), para la cual con frecuencia se supone que las fases vapor son gases ideales y que Φ_i igual a la unidad para cada especie. En realidad, los valores para este caso se encuentran entre 0.98 y 1.00. Esto ilustra el hecho de que a presiones menores o iguales que 1 bar, la suposición de gases ideales por lo general introduce un error insignificante. Por otro lado, la suposición adicional de idealidad de una fase líquida ($\gamma_i = 1$) rara vez se justifica. Se observa en la tabla 14.1 que γ_i para el etanol es mayor que 8.

Los valores de los parámetros para las ecuaciones de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC se dan para muchos pares binarios por Gmehling y sus colaboradores[4] en un compendio publicado en el mundo de la información del ELV para presiones de bajas a moderadas. Estos valores se apoyan en la reducción de la información experimental a través de la aplicación de la ley de Raoult modificada, ecuación (10.5). Por otra parte, la reducción de la información para la determinación de los parámetros en el método UNIFAC (apéndice H) no incluye la suposición de gas ideal, por lo que se lleva a cabo con la ecuación (14.1).

Cálculos de vaporización instantánea

El enfoque para los cálculos de vaporización instantánea de la sección 10.6 se sustenta en la ley de Raoult y correlaciones de los valores K. El uso de la formulación gamma/phi del ELV hace los cálculos en cierto modo más complejos, pero no cambia la ecuación básica:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (10.16)$$

Con $x_i = y_i \,/\, K_i$, una ecuación alterna es:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (14.16)$$

Ya que cada uno de estos conjuntos de fracciones molares deben sumar la unidad, $\sum_i x_i = \sum_i y_i = 1$. De ese modo, al sumar la ecuación (10.16) sobre todas las especies y restar la unidad a esta suma, la diferencia F_y debe ser cero:

$$F_y = \sum_i \frac{z_i K_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} - 1 = 0 \qquad (14.17)$$

[4] J. Gmehhling, U. Onken y W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. I, partes 1-8. DECHEMA, Frankfurt/Main, 1977-1990.

Con un tratamiento similar para la ecuación (14.16), se obtiene la diferencia F_x, que también debe ser cero:

$$F_x = \sum_i \frac{z_i}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} - 1 = 0 \qquad (14.18)$$

La solución a un problema de vaporización instantánea–P,T se lleva a cabo encontrando un valor de $\mathcal{V}$ que iguala a cero *cualquiera* de las funciones F_y o F_x para las T, P y composición global conocidas. Sin embargo, una función más conveniente para usarse en un procedimiento de solución *general*[5] es la diferencia $F_y - F_x = F$:

$$F = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \mathcal{V}(K_i - 1)} = 0 \qquad (14.19)$$

La ventaja de esta función es evidente a partir de su derivada:

$$\frac{dF}{d\mathcal{V}} = -\sum_i \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + \mathcal{V}(K_i - 1)]^2} \qquad (14.20)$$

Porque $dF/d\mathcal{V}$ siempre es negativa, la relación F contra $\mathcal{V}$ es monótona, lo que hace del método de Newton (apéndice I) un procedimiento iterativo de convergencia rápida, adecuado para resolver $\mathcal{V}$. La ecuación (I.1) para la enésima iteración será en este caso:

$$F + \left(\frac{dF}{d\mathcal{V}}\right) \Delta\mathcal{V} = 0 \qquad (14.21)$$

donde $\Delta\mathcal{V} \equiv \mathcal{V}_{n+1} - \mathcal{V}_n$, y las ecuaciones (14.19) y (14.20) se utilizan para encontrar F y $(dF/d\mathcal{V})$. En ambas ecuaciones los valores K resultan de la ecuación (14.1), escrita como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{\text{sat}}}{\Phi_i P} \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \qquad (14.22)$$

donde Φ_i se conoce por la ecuación (14.2). Los valores K contienen toda la información termodinámica y se relacionan de una manera complicada con T, P, $\{y_i\}$ y $\{x_i\}$. Porque la solución es para $\{y_i\}$ y $\{x_i\}$, los cálculos de vaporización instantánea–P,T inevitablemente requieren de iteraciones.

Un algoritmo general de solución se muestra con el diagrama de bloques de la figura 14.5. La información de entrada se lee y almacena. Ya que se desconoce de antemano si el sistema con la composición indicada a T y P conocidas es en realidad una mezcla de líquido y vapor saturados y no completamente líquido o vapor, se hacen cálculos preliminares para establecer la naturaleza del sistema. Para la T y la composición global conocidas, el sistema existe como vapor sobrecalentado si su presión es menor que la presión del punto de rocío $P_{\text{rocío}}$. Por otra parte, existe como líquido subenfriado si su presión es mayor que la del punto de burbuja P_{burb}. Sólo para presiones entre $P_{\text{rocío}}$ y P_{burb} el sistema es una mezcla en equilibrio de vapor y líquido. Debido a eso, se calcula $P_{\text{rocío}}$ mediante un cálculo *DEW P* (figura 14.2) para la T conocida y para $\{y_i\} = \{z_i\}$, y P_{burb} mediante un cálculo *BUBL P* (figura 14.1) para la T conocida y para $\{x_i\} = \{z_i\}$. El cálculo de vaporización instantánea–P,T se realiza sólo si la presión conocida P se halla entre $P_{\text{rocío}}$ y P_{burb}. Si éste es el caso, se utilizan los resultados de los cálculos preliminares de *DEW P* y *BUBL P* para tener estimaciones

[5] H. H. Rachford Jr. y J. D. Rice, *J. Petrol. Technol*, vol. 4(10), sec. 1, p. 19 y sec. 2, p. 3, octubre, 1952.

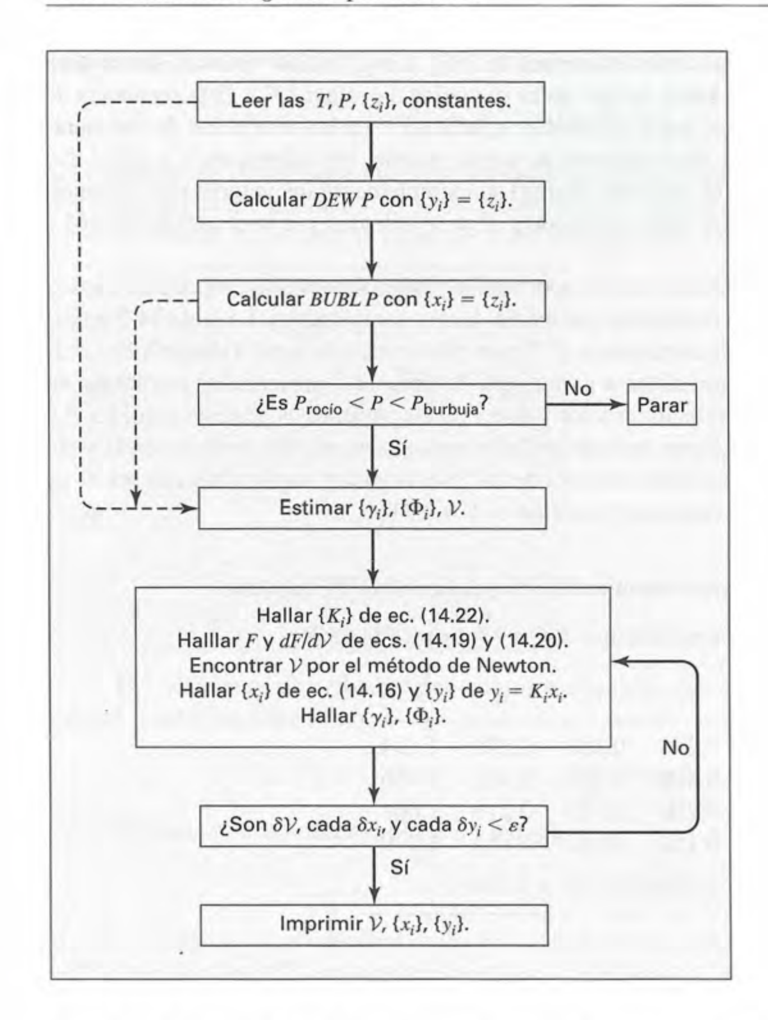


Figura 14.5: Diagrama de flujo para un cálculo de P, T de vaporización instantánea.

iniciales de $\{\gamma_i\}$, $\{\hat{\phi}_i\}$ y $\mathcal{V}$. Para el punto de rocío, $\mathcal{V} = 1$, con los valores calculados de $P_{\text{rocío}}$, $\gamma_{i,\text{rocío}}$ y $\hat{\phi}_{i,\text{rocío}}$; para el punto de burbuja, $\mathcal{V} = 0$, con los valores calculados de P_{burb}, $\gamma_{i,\text{burb}}$ y $\hat{\phi}_{i,\text{burb}}$. El procedimiento más simple es interpolar entre los valores de los puntos de rocío y de burbuja en relación a la posición de P entre $P_{\text{rocío}}$ y P_{burbuja}:

$$\frac{\gamma_i - \gamma_{i,\text{rocío}}}{\gamma_{i,\text{burbuja}} - \gamma_{i,\text{rocío}}} = \frac{\hat{\phi}_i - \hat{\phi}_{i,\text{rocío}}}{\hat{\phi}_{i,\text{burbuja}} - \hat{\phi}_{i,\text{rocío}}} = \frac{P - P_{\text{rocío}}}{P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}}}$$

y $$\frac{\mathcal{V} - 1}{0 - 1} = \frac{P - P_{\text{rocío}}}{P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}}} \qquad \text{o} \qquad \mathcal{V} = \frac{P_{\text{burbuja}} - P}{P_{\text{burbuja}} - P_{\text{rocío}}}$$

Con estos valores iniciales de γ_i y $\hat{\phi}_i$, es posible calcular los K_i iniciales a través de la ecuación (14.22). Los valores de P_i^{sat} y ϕ_i^{sat} se encuentran disponibles a partir de los cálculos preliminares de *DEW P* y *BUBL P*. Ahora, las ecuaciones (14.19) y (14.20) proporcionan los valores iniciales de F y $dF/d\mathcal{V}$ para el método de Newton según la ecuación (14.21). La reiterada aplicación de esta ecuación conduce al valor de $\mathcal{V}$ para el cual

la ecuación (14.19) se satisface para las estimaciones existentes de $\{K_i\}$. Los cálculos restantes sirven para obtener nuevas estimaciones de $\{\gamma_i\}$ y $\{\Phi_i\}$ a partir de las cuales se vuelve a evaluar $\{K_i\}$. Esta secuencia de etapas (iteración externa) se repite hasta que no haya un cambio significativo en los resultados de una iteración respecto a la siguiente. Después de salir de la primera iteración externa, los valores de $\mathcal{V}$ y $(dF / d\mathcal{V})$ utilizados para iniciar el método de Newton (la iteración interna) son simplemente los valores más recientemente calculados. Una vez establecido un valor de $\mathcal{V}$, los valores de x_i se calculan por la ecuación (14.16) y los valores de y_i se dan por $y_i = K_i x_i$.

Como se indica en la figura 14.5, los cálculos de la vaporización instantánea multicomponente basada en la formulación gamma/phi se llevan a cabo fácilmente por medio de una computadora. La tabla 14.2 muestra los resultados de un cálculo de vaporización instantánea–P,T para el sistema n-hexano(1)/etanol(2)/metilciclopentano(3)/benceno(4), el cual es el mismo sistema para el que la tabla 14.1 presenta los resultados de un cálculo *BUBL T* que utiliza las mismas correlaciones y los valores de los parámetros. En este caso, las P y T asignadas son 1 (atm) y 334.15 K. Las fracciones molares globales para el sistema $\{z_i\}$ se listan en la tabla 14.2 junto con los valores calculados de las fracciones molares de las fases líquida y vapor y los valores K. Se encuentra asimismo que la fracción molar de vapor en el sistema es $\mathcal{V} = 0.8166$.

Tabla 14.2: Sistema: *n*-hexano/etanol/metilciclopentano(MCP)/benceno

Cálculo de vaporización instantánea P, T a 1 (atm) y 334.15 K.

Especie (i)	z_i	x_i	y_i	K_i
n-hexano (1)	0.250	0.160	0.270	1.694
Etanol(2)	0.400	0.569	0.362	0.636
MCP(3)	0.200	0.129	0.216	1.668
Benceno(4)	0.150	0.142	0.152	1.070
$P = 1$(atm) $T = 334.15$ K $\mathcal{V} = 0.8166$				

Sistemas soluto(1)/solvente(2)

El planteamiento gamma/phi para los cálculos del ELV, apoyado en la ecuación (14.1), supone el conocimiento de la presión de vapor de cada especie a la temperatura de interés. Sin embargo, surgen situaciones donde una especie es inestable a la temperatura del sistema o es *supercrítica*, es decir, la temperatura del sistema excede su temperatura crítica. Debido a eso, su presión de vapor no es posible medir, y su fugacidad f_1 como líquido puro a la temperatura del sistema no es posible calcular por la ecuación (11.44).

Considere un sistema binario donde la especie 1, que designa al soluto, no es posible que exista como un líquido puro a la temperatura del sistema. Si bien no es posible aplicar las ecuaciones (14.1) y (14.2) a la especie 2, que designa al solvente, éstas no son aplicables al soluto y se requiere de un enfoque alternativo. La figura 14.6 muestra una gráfica característica de la fugacidad en fase líquida del soluto $\hat{f}_1$ en función de su fracción mol x_1 a temperatura constante. Esta figura difiere de la 12.3 en que la curva que representa a $\hat{f}_1$ no se extiende hasta $x_1 = 1$. De esta manera, la ubicación de f_1, que es la fugacidad en fase líquida de la especie pura 1, no se reconoce, por lo que la línea que representa a la regla de Lewis/Randall no es posible dibujarla. La línea tangente al origen, que representa a la ley de Henry (sección 12.1), proporciona información alterna. Recordando que la pendiente de la línea tangente es la constante de Henry, definida por la

ecuación (12.2), se tiene,

$$\mathcal{H}_1 \equiv \lim_{x_1 \to 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} \qquad (14.23)$$

La constante de Henry tiene una gran dependencia de la temperatura, aunque casi no depende de la presión. Sin embargo, la definición de $\mathcal{H}_1$ a una temperatura T supone que la presión es el valor de equilibrio cuando $x_1 \to 0$, es decir, la presión de vapor del solvente puro P_2^{sat}.

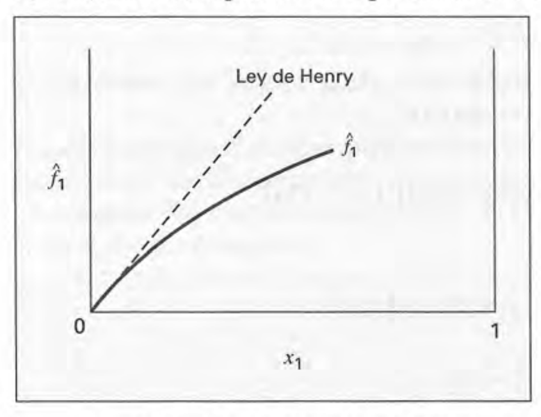


Figura 14.6: Fugacidad de soluto $\hat{f}_i$ vs. x_i.

El coeficiente de actividad del soluto se relaciona con su fugacidad mediante la ecuación (11.90), la cual es posible escribir como:

$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = \gamma_1 f_1 \qquad (14.24)$$

Al combinarla con la ecuación (14.23) produce:

$$\mathcal{H}_1 = \gamma_1^{\infty} f_1$$

donde γ_1^{∞} representa el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita del soluto. Ya que tanto $\mathcal{H}_1$ como γ_1^{∞} se evalúan en P_2^{sat}, esta presión también es aplicable a f_1. No obstante, el efecto de P en la fugacidad de la fase líquida, dada por un factor de Poynting, es muy pequeño y generalmente puede ignorarse para propósitos prácticos. Eliminando f_1 de la ecuación (14.24) y reacomodando términos:

$$\hat{f}_1 = x_1 \frac{\gamma_1}{\gamma_1^{\infty}} \mathcal{H}_1 \qquad (14.25)$$

Para el equilibrio vapor/líquido

$$\hat{f}_1 = \hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = y_1 P \hat{\phi}_1$$

donde el término final viene de la ecuación (11.52). Si se combinan las dos expresiones para $\hat{f}_1$ se obtiene, después de un reordenamiento:

$$y_1 = \frac{x_1 (\gamma_1/\gamma_1^{\infty}) \mathcal{H}_1}{\hat{\phi}_1 P} \qquad (14.26)$$

Para el soluto, esta ecuación sustituye a las ecuaciones (14.1) y (14.2). Para la especie 2, el solvente, la ecuación (14.8) se convierte en:

$$y_2 = \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{\Phi_2 P} \qquad (14.27)$$

Porque $y_1 + y_2 = 1$, un cálculo *BUBL P* para un sistema binario se basa en la ecuación:

$$P = \frac{x_1\left(\gamma_1/\gamma_1^\infty\right)\mathcal{H}_1}{\hat{\phi}_1} + \frac{x_2\gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{\Phi_2} \tag{14.28}$$

La misma correlación que sirve para la evaluación de γ_i también permite la evaluación de γ_1^∞.

Como un ejemplo sencillo, considere un sistema para el cual:

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2 \qquad \hat{\phi}_1 = 1.0 \qquad \Phi_2 = 1.0$$

Por las ecuaciones (12.15), $\gamma_1 = \exp\left(Ax_2^2\right) \qquad \gamma_2 = \exp\left(Ax_1^2\right)$

De donde, $\gamma_1^\infty = \exp(A)$ y $\left(\gamma_1/\gamma_1^\infty\right) = \exp\left[A\left(x_2^2 - 1\right)\right]$

La ecuación (14.28) queda en este caso:

$$P = x_1\mathcal{H}_1 \exp\left[A\left(x_2^2 - 1\right)\right] + x_2 P_2^{\text{sat}} \exp\left(Ax_1^2\right)$$

y por la ecuación (14.26),

$$y_1 = \frac{x_1\mathcal{H}_1 \exp\left[A\left(x_2^2 - 1\right)\right]}{P}$$

Para efectos comparativos, si la P_1^{sat} se conociera, la formulación resultante sería:

$$P = x_1 P_1^{\text{sat}} \exp\left(Ax_2^2\right) + x_2 P_2^{\text{sat}} \exp\left(Ax_1^2\right) \qquad y_1 = \frac{x_1 P_1^{\text{sat}} \exp\left(Ax_2^2\right)}{P}$$

La diferencia en relación a la información de entrada para las dos formulaciones es que el primer enfoque requiere de la constante de Henry para la especie 1, en tanto que el segundo enfoque necesita la presión de vapor de dicha especie.

Todavía resta encontrar la constante de Henry a partir de la información EVL disponible. Para el equilibrio,

$$\hat{f}_1 = \hat{f}_1^l = \hat{f}_1^v = y_1 P\hat{\phi}_1$$

Al dividir entre x_1 se obtiene:

$$\frac{\hat{f}_1}{x_1} = P\hat{\phi}_1\frac{y_1}{x_1}$$

La constante de Henry se define como el límite cuando $x_1 \to 0$ de la relación a la izquierda de la igualdad, por lo que,

$$\mathcal{H}_1 = P_2^{\text{sat}}\hat{\phi}_1^\infty \lim_{x_1\to 0}\frac{y_1}{x_1}$$

El valor límite de y_1 / x_1 es posible encontrarse graficando y_1 / x_1 en función de x_1 y extrapolando a cero.

14.2 EVL A PARTIR DE ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Como se expone en la sección 11.6, las fases a las mismas T y P se hallan en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases. Para el EVL, esta condición se escribe:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \qquad (i = 1, 2, \ldots, N) \tag{11.48}$$

Una forma alterna resulta de la introducción del coeficiente de fugacidad, definido por la ecuación (11.52):

$$y_i P \hat{\phi}_i^v = x_i P \hat{\phi}_i^l$$

o

$$\boxed{y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{14.29}$$

Presiones de vapor para una especie pura

Aunque las presiones de vapor para una especie pura P_i^{sat} están sometidas a mediciones experimentales, también es cierto que están implícitas en una ecuación de estado cúbica. De hecho, la aplicación más simple de las ecuaciones de estado para los cálculos de EVL es encontrar la presión de vapor para una especie pura a una temperatura conocida T.

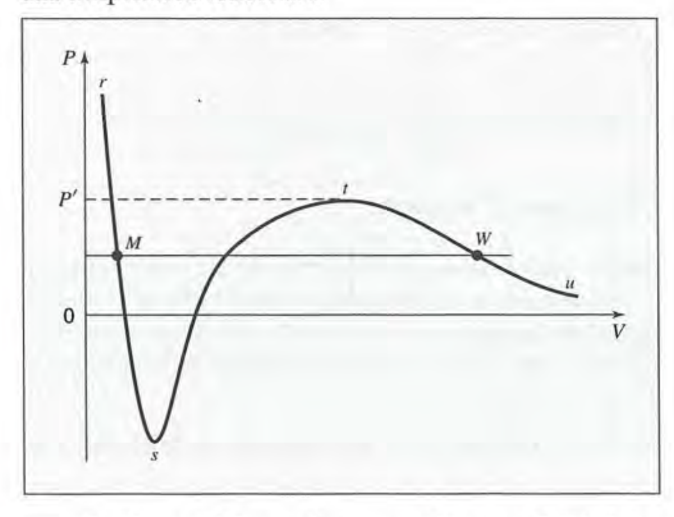


Figura 14.7: Isoterma para $T < T_c$ en un diagrama PV para fluido puro.

La figura 14.7 reproduce en un diagrama $P\,V$ la isoterma subcrítica etiquetada como $T_2 < T_c$ en la figura 3.11. Al ser generada por una ecuación de estado cúbica, se pueden distinguir tres segmentos en la misma. El segmento de pendiente muy pronunciada de la izquierda (rs) es característico de los líquidos; en el límite cuando $P \to \infty$, el volumen molar V se aproxima a la constante b (ecuación 3.42). El segmento con una pendiente suave hacia abajo a la derecha de la curva (tu) es característica de los vapores; en el límite cuando $P \to 0$, el volumen molar V tiende a infinito. El segmento intermedio (st), que contiene un máximo y un mínimo (donde $P < 0$ en este caso), proporciona una transición uniforme del líquido al vapor, pero carece de significado físico. La transición real del líquido al vapor sucede a la presión del vapor asociada a una línea recta horizontal, como la que conecta a los puntos M y W en la figura.

Para la especie pura i, la ecuación (14.29) se reduce a la ecuación (11.41), $\phi_i^v = \phi_i^l$ la cual es posible escribir como:

$$\ln \phi_i^l - \ln \phi_i^v = 0 \tag{14.30}$$

El coeficiente de fugacidad de un líquido o vapor puros es una función de su temperatura y presión. Para un líquido o vapor *saturado*, la presión de equilibrio es P_i^{sat}. Por lo tanto, la ecuación (14.30) de manera implícita

expresa la relación funcional,

$$g(T, P_i^{\text{sat}}) = 0 \qquad \text{o} \qquad P_i^{\text{sat}} = f(T)$$

Una isoterma generada por una ecuación de estado cúbica, como la representada en la figura 14.7, tiene tres raíces para el volumen bajo una presión específica entre $P = 0$ y $P = P'$. La raíz menor se encuentra en el segmento de la izquierda, por lo que corresponde a un volumen semejante al de un líquido, como sería el punto M, por ejemplo. La raíz más grande se encuentra en el segmento de la derecha, por lo que es un volumen parecido al de un vapor, como el punto W, por ejemplo. Si estos puntos se encuentran a la presión de vapor, en tal caso M representa un líquido *saturado*, W un vapor *saturado*, y ambos están en equilibrio de fase. La raíz intermedia no tiene significado físico.

Dos ecuaciones de estado cúbicas usadas ampliamente y desarrolladas de manera específica para los cálculos EVL, son la de Soave/Redlich/Kwong (SRK)[6] y la de Peng/Robinson (PR).[7] Ambas son casos especiales de la ecuación (3.52) para la fase vapor, y de la ecuación (3.56) para la fase líquida. Los parámetros de la ecuación de estado no dependen de la fase y, de acuerdo con las ecuaciones (3.45), (3.46), (3.50) y (3.51), se conocen por:

$a_i(T) = \Psi \dfrac{\alpha(T_{r_i}) R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}$ (14.31)	$b_i = \Omega \dfrac{R T_{c_i}}{P_{c_i}}$ (14.32)
$\beta_i \equiv \dfrac{b_i P}{RT}$ (14.33)	$q_i \equiv \dfrac{a_i(T)}{b_i RT}$ (14.34)

Escrita para una especie pura i como líquido, la ecuación (3.56) queda:

$$Z_i^l = \beta_i + (Z_i^l + \epsilon\beta_i)(Z_i^l + \sigma\beta_i)\left(\frac{1 + \beta_i - Z_i^l}{q_i \beta_i}\right) \tag{14.35}$$

Para la especie pura i como vapor, la ecuación (3.52) se escribe como:

$$Z_i^v = 1 + \beta_i - q_i\beta_i \frac{Z_i^v - \beta_i}{(Z_i^v + \epsilon\beta_i)(Z_i^v + \sigma\beta_i)} \tag{14.36}$$

Los números puros ϵ, σ, Ψ y Ω y las expresiones para $\alpha(T_{r_i})$ son específicos para la ecuación de estado, y se dan en la tabla 3.1.

Como se enseña en la sección 11.5, aplicable tanto a las fases de líquido como de vapor:

$$\ln \phi_i = Z_i - 1 - \ln(Z_i - \beta_i) - q_i I_i \tag{11.37}$$

Por lo tanto, los valores para $\ln \phi_i$ están incluidos en cada una de las ecuaciones de estado consideradas en este caso. En la ecuación (11.37), q_i se conoce por la ecuación (14.34) e I_i, mediante la ecuación (6.65b). Para T y P conocidas, el valor Z_i^l de la fase líquida en el punto M de la figura 14.7 se encuentra a través de la solución de la ecuación (14.35). El valor Z_i^v de la fase vapor en el punto W resulta de la ecuación (14.36). En tal caso, los valores para $\ln \phi_i^l$ y $\ln \phi_i^v$ se encuentran mediante la ecuación (11.37). Si satisfacen la ecuación (14.30), por lo tanto P es la presión de vapor P_i^{sat} a la temperatura T, y los puntos M y W representan los estados de líquido saturado y de vapor saturado a partir de la ecuación de estado. Si la ecuación (14.30) no se satisface, el valor correcto de P_i^{sat} se obtiene, por ensayo, mediante iteración o por una rutina de solución de alguna paquetería de software. Las ocho ecuaciones a resolver para las ocho incógnitas se listan en la tabla 14.3.

---

[6] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, pp. 1197-1203, 1972.

[7] D.Y. Peng y D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, pp. 59-64, 1976.

Tabla 14.3: Ecuaciones para el cálculo de presiones de vapor

Las incógnitas son: P_i^{sat},β_i, Z_i^l, Z_i^v, I_i^l, I_i^v, $\ln\phi_i^l$ y $\ln\phi_i^v$

$$\beta_i \equiv \frac{b_i P_i^{\text{sat}}}{RT}$$

$$Z_i^l = \beta_i + (Z_i^l + \epsilon\, \beta_i)(Z_i^l + \sigma\beta_i)\left(\frac{1 + \beta_i - Z_i^l}{q_i\, \beta_i}\right)$$

$$Z_i^v = 1 + \beta_i - q_i\, \beta_i \frac{Z_i^v - \beta_i}{(Z_i^v + \epsilon\, \beta_i)(Z_i^v + \sigma\beta_i)}$$

$$I_i^l = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{Z_i^l + \sigma\beta_i}{Z_i^l + \epsilon\, \beta_i} \qquad I_i^v = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{Z_i^v + \sigma\beta_i}{Z_i^v + \epsilon\, \beta_i}$$

$$\ln \phi_i^l = Z_i^l - 1 - \ln(Z_i^l - \beta_i) - q_i\, I_i^l$$

$$\ln \phi_i^v = Z_i^v - 1 - \ln(Z_i^v - \beta_i) - q_i\, I_i^v$$

$$\ln \phi_i^v = \ln \phi_i^l$$

El cálculo para las presiones de vapor de las especies puras, apenas descrito, es posible invertirlo para permitir la evaluación de un parámetro de la ecuación de estado a partir de una presión de vapor conocida P_i^{sat} a la temperatura T. De esta manera, la ecuación (11.37) es posible rescribirse para cada fase de la especie pura i y combinarla de acuerdo con la ecuación (14.30). Resolviendo la expresión resultante para q_i, se tiene:

$$q_i = \frac{Z_i^v - Z_i^l + \ln \dfrac{Z_i^l - \beta_i}{Z_i^v - \beta_i}}{I_i^v - I_i^l} \tag{14.37}$$

donde $\beta_i \equiv b_i\, P_i^{\text{sat}}/RT$. Para las ecuaciones PR y SRK, I_i se conocen por la ecuación (6.65b) escrita para la especie pura i:

$$I_i = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{Z_i + \sigma\beta_i}{Z_i + \epsilon\beta_i}$$

Esta ecuación proporciona el valor de I_i^l con la Z_i^l de la ecuación 14.35, y el valor de I_i^v con la Z_i^v de la 14.36. Sin embargo, dichas ecuaciones para Z_i^l y Z_i^v contienen a q_i, la cantidad buscada. De ese modo, se recomienda llevar a cabo un procedimiento iterativo, con un valor inicial de q_i basado en una correlación generalizada proporcionada por las ecuaciones (14.31), (14.32) y (14.34).

Mezcla en EVL

La suposición fundamental que se realiza al escribir una ecuación de estado para una mezcla consiste en que tiene exactamente la misma forma que cuando se escribe para especies puras. Así, para mezclas, las ecuaciones

(14.35) y (14.36) se escriben sin subíndices:

Líquido:
$$Z^l = \beta^l + (Z^l + \epsilon\beta^l)(Z^l + \sigma\beta^l)\left(\frac{1 + \beta^l - Z^l}{q^l\beta^l}\right) \tag{14.38}$$

Vapor:
$$Z^v = 1 + \beta^v - q^v\beta^v \frac{Z^v - \beta^v}{(Z^v + \epsilon\beta^v)(Z^v + \sigma\beta^v)} \tag{14.39}$$

En este caso, β^l, β^v, q^l y q^v son para mezclas, con las siguientes definiciones:

$\beta^p \equiv \frac{b^p P}{RT} \qquad (p = l, v) \qquad (14.40)$	$q^p \equiv \frac{a^p}{b^p RT} \qquad (p = l, v) \qquad (14.41)$

La complicación consiste en que los parámetros de la *mezcla* a^p y b^p, y debido a que β^p y q^p, son *funciones de la composición*. Los sistemas en equilibrio vapor/líquido consisten en general de dos fases con composiciones diferentes. Las isotermas *PV* generadas por una ecuación de estado para estas dos composiciones fijas se representan en la figura 14.8 a través de dos líneas similares: la línea continúa para la composición de fase líquida y la línea discontinua para la composición de fase vapor. Se encuentran desplazadas una de la otra porque los parámetros de la ecuación de estado son diferentes para las dos composiciones. Sin embargo, cada línea incluye tres *segmentos* tal y como se describe para las isotermas de la figura 14.7. Así, se distingue entre la *composición* que caracteriza a una línea completa, y las *fases*, todas de la misma composición, asociadas con los segmentos de una isoterma.

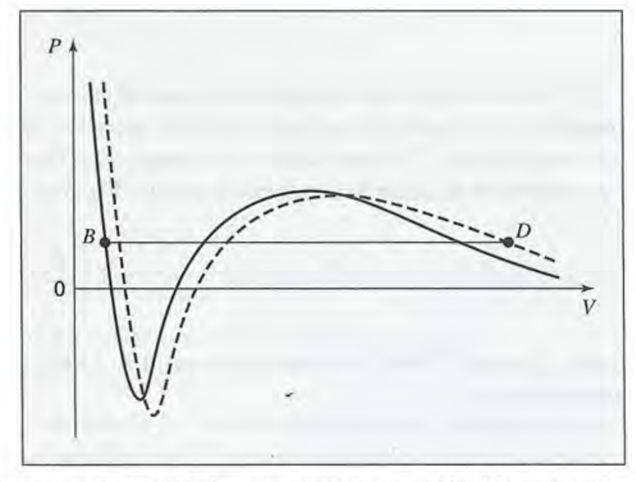


Figura 14.8: Dos isotermas *PV* a la misma *T* para mezclas. La línea continua corresponde a una composición de la fase líquida; la línea discontinua a una composición de la fase vapor. El punto *B* representa un punto de burbuja con composición de la fase líquida; el punto *D* representa un punto de rocío con composición de la fase vapor. Cuando estos puntos se encuentran a la misma *P* (como se muestra), representan fases en equilibrio.

Cada línea contiene un punto de burbuja en su segmento izquierdo, que representa un líquido *saturado*, y un punto de rocío de la misma composición sobre su segmento de la derecha, que representa un vapor *saturado*.[8] Como, para una línea conocida, estos puntos corresponden a la misma composición, no representan fases en equilibrio y no se encuentran a la misma presión. (Ver figura 10.3, donde para un circuito iterativo determinado de composición constante, y a una *T* determinada, el líquido saturado y el vapor saturado se encuentran a presiones diferentes.)

Para un cálculo *BUBL P*, la temperatura y la composición líquida son conocidas, y esto fija la ubicación de la isoterma *P V* para la composición de la fase líquida (línea continua).

[8] Observar que el punto de burbuja *B* y el punto de rocío *D* en la figura 14.8 se encuentran en líneas *diferentes*.

Por lo tanto, el cálculo de *BUBL P* encuentra la composición para una segunda línea (discontinua) que contiene un punto de rocío *D* en su segmento de vapor que se encuentra a la presión del punto de burbuja *B* en el segmento líquido de la línea continua. En tal caso esta presión es la presión del equilibrio de fase y la composición para la línea discontinua es la del vapor de equilibrio. Esta condición de equilibrio se muestra en la figura 14.8, donde el punto de burbuja *B* y el punto de rocío *D* se encuentran a la misma *P* sobre isotermas para la misma *T* pero que representan las composiciones diferentes de dos fases en equilibrio.

Porque ninguna teoría reconocida indica la forma en la que los parámetros de la ecuación de estado dependen de la composición, se han propuesto *reglas de mezclado* empíricas para relacionar a los parámetros del mezclado con los parámetros de las especies puras. Las expresiones realistas más simples son una relación lineal de mezclado para el parámetro b y una regla cuadrática de mezclado para el parámetro a:

$$b = \sum_i x_i b_i \qquad (14.42)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \qquad (14.43)$$

con $a_{ij} = a_{ji}$. La variable general para la fracción mol x_i, se usa en este caso porque se aplica tanto a mezclas líquidas como de vapor. Los a_{ij} son de dos tipos: parámetros de especie pura (subíndices iguales) y parámetros de interacción (subíndices diferentes). El parámetro b_i es para la especie pura i. El parámetro de interacción a_{ij} con frecuencia se evalúa a partir de los parámetros de especie pura por *reglas de combinación* como, por ejemplo, la regla de la media geométrica:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \qquad (14.44)$$

Estas ecuaciones, conocidas como las reglas de van der Waals, proporcionan los parámetros de la mezcla únicamente a partir de los parámetros para las especies puras constituyentes. Aunque sólo son satisfactorias para mezclas compuestas de moléculas simples y químicamente similares, permiten cálculos directos que ilustran cómo se pueden resolver problemas de EVL complejos.

También son útiles, para la aplicación de las ecuaciones de estado a mezclas, los parámetros *parciales* de la ecuación de estado, que se definen por:

$$\bar{a}_i \equiv \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \qquad (14.45)$$

$$\bar{b}_i \equiv \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \qquad (14.46)$$

$$\bar{q}_i \equiv \left[\frac{\partial(nq)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} \qquad (14.47)$$

Porque los parámetros de la ecuación de estado son, en su mayor parte, funciones de la temperatura y de la composición, estas definiciones están de acuerdo con la ecuación (11.7). Son ecuaciones generales, válidas independientemente de las reglas de combinación o de mezclado particulares aceptadas para la dependencia con la composición de los parámetros de mezcla.

Los valores de $\hat{\phi}_i^l$ y $\hat{\phi}_i^v$ se hallan implícitos en una ecuación de estado, y con la ecuación (14.29) permiten el cálculo del EVL de la *mezcla*, donde es aplicable el mismo principio básico que para el EVL de una especie pura, aunque los cálculos son más complejos. Siendo $\hat{\phi}_i^l$ una función de T, P y $\{x_i\}$, y $\hat{\phi}_i^v$ una función de T, P y $\{y_i\}$, la ecuación (14.29) representa N relaciones entre las $2N$ variables: T, P, $(N-1)x_i$ y $(N-1)y_i$. Así, la especificación de estas N variables, usualmente ya sea T o P más una composición, ya sea la de fase vapor o la de fase líquida, permite la solución para las restantes N variables mediante cálculos *BUBL P*, DEW *P*, *BUBL T* y *DEW T*.

Las ecuaciones de estado cúbicas dan a Z como una función de las variables independientes T y ρ (o V). Debido a eso, el empleo de tal ecuación en los cálculos del EVL requiere que $\hat{\phi}_i$ sean conocidas por una ecua-

ción adecuada a dichas variables. La deducción de tal ecuación inicia con la ecuación (11.56), escrita para una mezcla con V^R reemplazada por la ecuación (6.40):

$$d\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{n(Z-1)}{P}dP - \frac{nH^R}{RT^2}dT + \sum_i \ln\hat{\phi}_i \, dn_i$$

Al dividir entre dn_i y con la restricción de T, n/ρ $(= nV)$ y n_j $(j \neq i)$ constantes se obtiene:

$$\ln\hat{\phi}_i = \left[\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i}\right]_{T,n/\rho,n_j} - \frac{n(Z-1)}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,n/\rho,n_j} \tag{14.48}$$

Por simplicidad de notación, las derivadas parciales en el siguiente desarrollo se escriben sin subíndices, y se sobreentiende que son a T, n/ρ $(= nV)$ y n_j constantes. De esta manera, con $P = (nZ)RT/(n/\rho)$,

$$\frac{\partial P}{\partial n_i} = \frac{RT}{n/\rho}\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} = \frac{P}{nZ}\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} \tag{14.49}$$

Combinando las ecuaciones (14.48) y (14.49) se tiene:

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i} - \left(\frac{Z-1}{Z}\right)\frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} = \frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i} - \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} + \frac{1}{Z}\left(n\frac{\partial Z}{\partial n_i} + Z\right)$$

La ecuación (6.66a), escrita para la mezcla y multiplicada por n, se deriva para obtener el primer término de la derecha:

$$\frac{nG^R}{RT} = nZ - n - n\ln(1-\rho b)Z - (nq)I$$

$$\frac{\partial(nG^R/RT)}{\partial n_i} = \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 - \ln(1-\rho b)Z - n\left[\frac{\partial\ln(1-\rho b)}{\partial n_i} + \frac{\partial\ln Z}{\partial n_i}\right] - nq\frac{\partial I}{\partial n_i} - I\bar{q}_i$$

donde se ha hecho uso de la ecuación (14.47). La ecuación para $\ln\hat{\phi}_i$ ahora será:

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} - 1 - \ln(1-\rho b)Z - n\frac{\partial\ln(1-\rho b)}{\partial n_i}$$

$$- \frac{n}{Z}\frac{\partial Z}{\partial n_i} - nq\frac{\partial I}{\partial n_i} - I\bar{q}_i - \frac{\partial(nZ)}{\partial n_i} + \frac{1}{Z}\left(n\frac{\partial Z}{\partial n_i} + Z\right)$$

Ésta se reduce a:
$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{n}{1-\rho b}\frac{\partial(\rho b)}{\partial n_i} - nq\frac{\partial I}{\partial n_i} - \ln(1-\rho b)Z - \bar{q}_i I$$

Únicamente falta evaluar las dos derivadas parciales. La primera es:

$$\frac{\partial(\rho b)}{\partial n_i} = \frac{\partial\left(\dfrac{nb}{n/\rho}\right)}{\partial n_i} = \frac{\rho}{n}\bar{b}_i$$

La segunda es consecuencia de derivar la ecuación (6.65a). Después de una reducción algebraica se obtiene:

$$\frac{\partial I}{\partial n_i} = \frac{\partial(\rho b)}{\partial n_i}\frac{1}{(1+\sigma\rho b)(1+\epsilon\rho b)} = \frac{\bar{b}_i}{nb}\frac{\rho b}{(1+\sigma\rho b)(1+\epsilon\rho b)}$$

Al sustituir estas derivadas en la ecuación previa para $\ln\hat{\phi}_i$ ésta se reduce a:

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b}\left[\frac{\rho b}{1-\rho b} - q\frac{\rho b}{(1+\epsilon\rho b)(1+\sigma\rho b)}\right] - \ln[(1-\rho b)Z] - \bar{q}_i I$$

De la ecuación (6.64) se sabe que el término entre corchetes es $Z-1$. Por lo tanto,

$$\ln\hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b}(Z-1) - \ln[(1-\rho b)Z] - \bar{q}_i I$$

Sin embargo, $\beta \equiv \frac{bP}{RT}$ y $Z \equiv \frac{P}{\rho RT}$; de donde $\rho b = \frac{\beta}{Z}$

Así, $$\ln\hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-\beta) - \bar{q}_i I$$

Ya que la experiencia ha mostrado que la ecuación (14.42) es una regla de mezclado aceptable para el parámetro b, se considera conveniente para los propósitos actuales, por lo tanto,

$$nb = \sum_i n_i b_i$$

y $$\bar{b}_i \equiv \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} = \left[\frac{\partial(n_i b_i)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} + \sum_j\left[\frac{\partial(n_j b_j)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} = b_i$$

Debido a eso, la ecuación para $\ln\hat{\phi}_i$ se puede escribir como:

$$\boxed{\ln\hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-\beta) - \bar{q}_i I} \tag{14.50}$$

donde I se evalúa mediante la ecuación (6.65b). La ecuación (11.37) es un caso especial para la especie pura i.

Para poder aplicar la ecuación (14.50), se debe evaluar previamente Z bajo las condiciones de interés por medio de una ecuación de estado. Esto se puede realizar para una fase líquida resolviendo la ecuación (14.38) y para una fase vapor resolviendo la ecuación (14.39).

El parámetro q se define en relación con los parámetros a y b mediante la ecuación (14.41). La relación del parámetro parcial $\bar{q}_i$ con $\bar{a}_i$ y $\bar{b}_i$ se encuentra al derivar dicha ecuación, escrita de la siguiente forma:

$$nq = \frac{n(na)}{RT(nb)}$$

De donde, $$\bar{q}_i \equiv \left[\frac{\partial(nq)}{\partial n_i}\right]_{T,n_j} = q\left(1+\frac{\bar{a}_i}{a}-\frac{\bar{b}_i}{b}\right) = q\left(1+\frac{\bar{a}_i}{a}-\frac{b_i}{b}\right) \tag{14.51}$$

Cualquiera de los dos de tres parámetros parciales forman un par independiente, y cualesquiera de ellos puede hallarse a partir de los otros dos.[9]

[9] Ya que q, a y b no están linealmente relacionados, $\bar{q}_i \neq \bar{a}_i/\bar{b}_i RT$.

Ejemplo 14.1

Una mezcla de vapor de N_2(1) y CH_4(2) a 200 K y 30 bar contiene 40%mol de N_2. Calcule los coeficientes de fugacidad del nitrógeno y del metano en la mezcla utilizando la ecuación (14.50) y la ecuación de estado de Redlich/Kwong.

Solución 14.1

Para la ecuación de Redlich/Kwong, $\epsilon = 0$ y $\sigma = 1$ y la ecuación (14.39) queda:

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{Z(Z + \beta)} \qquad (A)$$

donde las ecuaciones (14.40) y (14.41) dan los valores de β y q. Los superíndices se omiten debido a que todos los cálculos corresponden a la fase vapor. Las ecuaciones (14.42) a (14.44) son las reglas de mezclado que usualmente se usan más con la ecuación de Redlich/Kwong para los parámetros $a(T)$ y b. Para una mezcla binaria son:

$$a = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 \sqrt{a_1 a_2} + y_2^2 a_2 \qquad (B)$$

$$b = y_1 b_1 + y_2 b_2 \qquad (C)$$

En la ecuación (B), a_1 y a_2 son los parámetros de especie pura conocidos por la ecuación (14.31), escrita para la ecuación de Redlich/Kwong como:

$$a_i = 0.42748 \frac{T_{r_i}^{-1/2} (83.14)^2\, T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2} \qquad (D)$$

En la ecuación (C), b_1 y b_2 son parámetros de especie pura, definidos por la ecuación (14.32):

$$b_i = 0.08664 \frac{83.14\, T_{c_i}}{P_{c_i}} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad (E)$$

Las constantes críticas para el nitrógeno y el metano obtenidas de la tabla B.1, y los valores para b_i y a_i calculados de las ecuaciones (D) y (E) son:

	T_{c_i}/K	T_{r_i}	P_{c_i}/bar	b_i	$10^{-5} a_i$
N_2(1)	126.2	1.5848	34.00	26.737	10.995
CH_4(2)	190.6	1.0493	45.99	29.853	22.786

Los parámetros de la mezcla por las ecuaciones (B), (C) y (14.41) son:

$$a = 17.560 \times 10^5 \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2} \qquad b = 28.607 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad q = 3.6916$$

La ecuación (A) queda:

$$Z = 1 + \beta - 3.6916 \frac{\beta(Z - \beta)}{Z(Z + \beta)} \qquad \text{con} \qquad \beta = 0.051612$$

donde β viene de la ecuación (14.40), La solución iterativa de esta ecuación lleva a $Z = 0.85393$. Por otra parte, la ecuación (6.65b) se reduce a:

$$I = \ln \frac{Z + \beta}{Z} = 0.05868$$

Aplicando la ecuación (14.45) a la ecuación (*B*) se tiene:

$$\bar{a}_1 = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = 2y_1a_1 + 2y_2\sqrt{a_1a_2} - a$$

$$\bar{a}_2 = \left[\frac{\partial(na)}{\partial n_2}\right]_{T,n_1} = 2y_2a_2 + 2y_1\sqrt{a_1a_2} - a$$

Aplicando ahora la ecuación (14.46) a la (*C*),

$$\bar{b}_1 = \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_1}\right]_{T,n_2} = b_1 \qquad \bar{b}_2 = \left[\frac{\partial(nb)}{\partial n_2}\right]_{T,n_1} = b_2$$

de donde, por la ecuación (14.51):

$$\bar{q}_1 = q\left(\frac{2y_1a_1 + 2y_2\sqrt{a_1a_2}}{a} - \frac{b_1}{b}\right) \tag{F}$$

$$\bar{q}_2 = q\left(\frac{2y_2a_2 + 2y_1\sqrt{a_1a_2}}{a} - \frac{b_2}{b}\right) \tag{G}$$

Al sustituir los valores numéricos en estas ecuaciones y en la (14.50), se obtienen los siguientes resultados:

	$\bar{q}_i$	$\ln\hat{\phi}_i$	$\hat{\phi}_i$
$N_2(1)$	2.39194	−0.05664	0.94493
$CH_4(2)$	4.55795	−0.19966	0.81901

Los valores de $\hat{\phi}_i$ concuerdan razonablemente bien con los encontrados en el ejemplo 11.7.

La ecuación (14.50) proporciona los medios para calcular $\hat{\phi}_i$ y es la base para los cálculos del EVL. Un procedimiento común hace uso de la ecuación (14.29), rescrita como $y_i = K_i x_i$. Como $\Sigma_i\, y_i = 1$,

$$\sum_i K_i x_i = 1 \tag{14.52}$$

donde K_i, el valor *K*, se da por:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \tag{14.53}$$

De esa forma, para los cálculos de punto de burbuja, donde se conoce la composición de fase líquida, el problema es encontrar el conjunto de valores *K* que satisfacen la ecuación (14.52). La figura 14.9 muestra un diagrama de flujo para realizar cálculos de *BUBL P* mediante un programa de computadora.

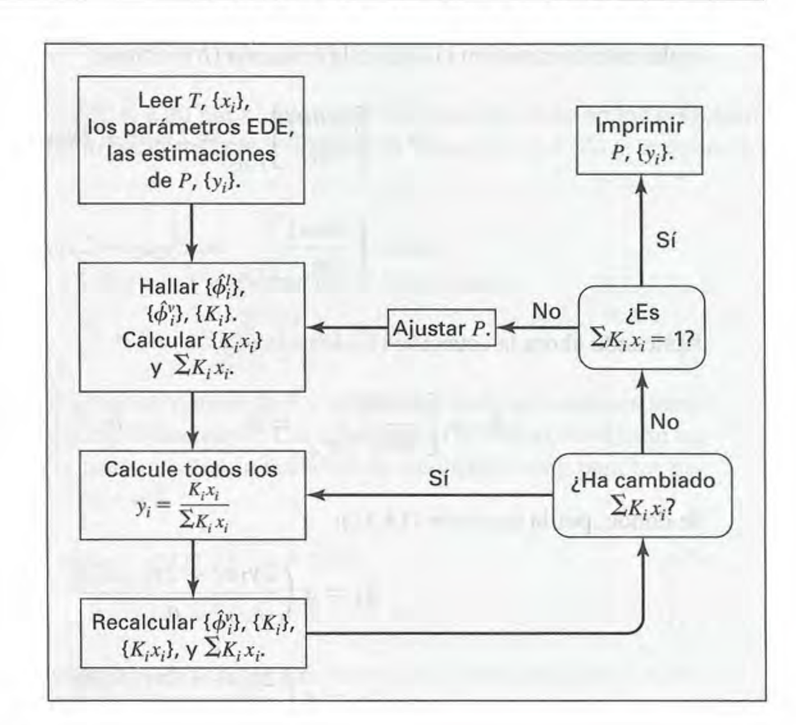


Figura 14.9: Diagrama de flujo para el cálculo *BUBL P*.

Ejemplo 14.2

Desarrolle el diagrama *P-x-y* a 100(°F) para el sistema binario metano(1)/*n*-butano(2). Realice sus cálculos con base en la ecuación de Soave/Redlich/Kwong y con las reglas de mezclado conocidas por las ecuaciones (14.42) a (14.44). Para efectos comparativos, la información experimental a esta temperatura se encuentran publicados por Sage y sus colaboradores.[10]

Solución 14.2

El procedimiento en este caso consiste en hacer un cálculo *BUBL P* para cada punto de información experimental. La figura 14.9 muestra que cada cálculo necesita valores estimados de P y y_1, para iniciar la iteración. Dichas estimaciones son en este caso proporcionadas por la inormación experimental. Cuando no se disponga de tal información, es necesario hacer varios ensayos para encontrar valores para los cuales converja el procedimiento iterativo de la figura 14.9.

Los parámetros a_i y b_i para las especies puras se encuentran de las ecuaciones (14.31) y (14.32) con las constantes y la expresión $\alpha(T_r)$ obtenidos de la tabla 3.1. Para una temperatura de 310.93 K [100(°F)] y con las constantes críticas y ω_i obtenidas de la tabla B.1, los cálculos proporcionan los valores siguientes para las especies puras:

[10] B. H. Sage, B. L. Hicks y W. N. Lacey, *Industrial and Engineering Chemistry,* vol. 32, pp. 1085-1092, 1940.

	T_{c_i}/K	T_{r_i}	ω_i	$\alpha(T_r)$	P_{c_i}/bar	b_i	$10^{-6}a_i$
CH_4(1)	190.6	1.6313	0.012	0.7425	45.99	29.853	1.7331
n-C_4H_{10}(2)	425.1	0.7314	0.200	1.2411	37.96	80.667	17.458

Las unidades de b_i son cm^3 mol^{-1} y las de a_i, bar cm^6 mol^{-2}.

Se observa que la temperatura de interés es mayor que la temperatura crítica del metano. Debido a eso, el diagrama P–x–y será del tipo que se muestra en la figura 10.2*a*) para la temperatura T_b. Las ecuaciones para $\alpha(T_r)$ conocidas en la tabla 3.1 se apoyan en la información de presión de vapor, los cuales se extiende sólo hasta la temperatura crítica. Sin embargo, es posible aplicarlas a temperaturas un poco por encima de la temperatura crítica.

Las reglas de mezclado que se aceptan en este caso son las mismas que las del ejemplo 14.1, donde las ecuaciones (*B*), (*C*), (*F*) y (*G*) proporcionan parámetros de la mezcla para la fase vapor. Cuando se aplican a la fase líquida, x_i sustituye a y_i como la variable fracción molar:

$$a^l = x_1^2 a_1 + 2x_1x_2\sqrt{a_1a_2} + x_2^2 a_2 \qquad b^l = x_1b_1 + x_2b_2$$

$$\bar{q}_1^l = q^l\left(\frac{2x_1a_1 + 2x_2\sqrt{a_1a_2}}{a^l} - \frac{b_1}{b^l}\right) \qquad \bar{q}_2^l = q^l\left(\frac{2x_2a_2 + 2x_1\sqrt{a_1a_2}}{a^l} - \frac{b_2}{b^l}\right)$$

donde q^l se da en la ecuación (14.41).

Para la ecuación SRK, $\epsilon = 0$ y $\sigma = 1$; las ecuaciones (14.38) y (14.39) se reducen a:

$$Z^l = \beta^l + Z^l(Z^l + \beta^l)\left(\frac{1 + \beta^l - Z^l}{q^l\beta^l}\right) \qquad Z^v = 1 + \beta^v - q^v\beta^v\frac{Z^v - \beta^v}{Z^v(Z^v + \beta^v)}$$

donde β^l, β^v, q^l y q^v se obtienen de las ecuaciones (14.40) y (14.41). Cada cálculo *BUBL P* se realiza de acuerdo con las indicaciones de la figura 14.9. El primer conjunto de cálculos se hace para la presión supuesta. Con la composición de la fase líquida conocida y la composición supuesta de la fase vapor, se calculan los valores de Z^l y Z^v con las ecuaciones anteriores, y en tal caso se evalúan con la ecuación (14.50) los coeficientes de fugacidad $\hat{\phi}_i^l$ y $\hat{\phi}_i^v$. Los valores de K_1 y K_2 resultan de la ecuación (14.53). Ya que la restricción de $y_1 + y_2 = 1$ no se ha impuesto, es poco probable que la ecuación (14.52) se satisfaga. En este caso, $K_1x_1 + K_2x_2 \neq 1$ y se da una nueva composición del vapor para la siguiente iteración a través de la siguiente normalización:

$$y_1 = \frac{K_1x_1}{K_1x_1 + K_2x_2} \qquad \text{con} \qquad y_2 = 1 - y_1$$

Esta nueva composición del vapor permite recalcular $\{\hat{\phi}_i^v\}$, $\{K_i\}$ y $\{K_ix_i\}$. Si la suma $K_1x_1 + K_2x_2$ ha cambiado, se encuentra una nueva composición del vapor y se repite la secuencia de cálculos. La iteración continua conduce a valores estables de todas las cantidades. Si la suma $K_1x_1 + K_2x_2$ no es uno, la presión supuesta es incorrecta y se debe ajustar de acuerdo con algún esquema racional. Cuando $\Sigma_i K_ix_i > 1$, P es demasiado baja; cuando $\Sigma_i K_ix_i < 1$, P es muy alta. En consecuencia todo el procedimiento iterativo se repite con una presión P nueva. Los últimos valores calculados de y_i se usan para la estimación inicial de $\{y_i\}$. El proceso continúa hasta que $K_1x_1 + K_2x_2 = 1$.

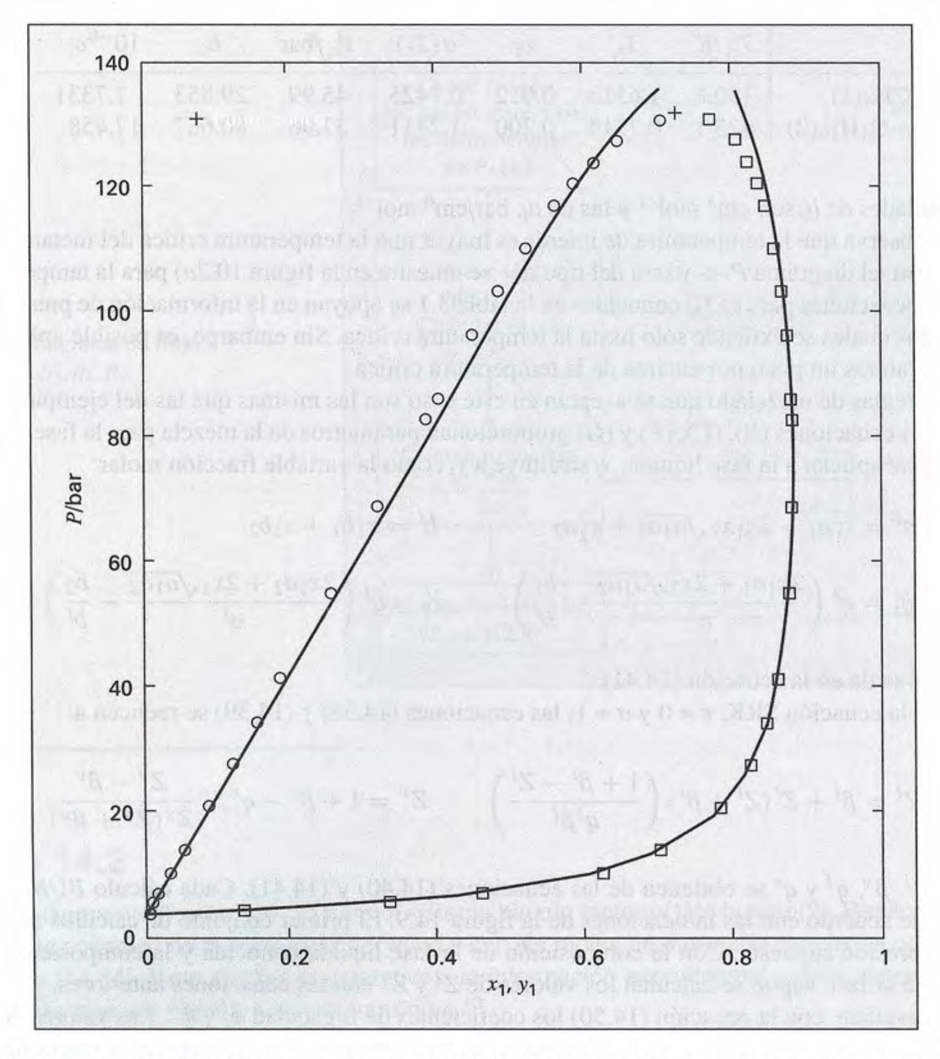


Figura 14.10: Diagrama *P-x-y* a 100(°F) para el metano(1)/*n*-butano(2). Las líneas representan los valores de los cálculos de *BUBL P* con la ecuación SRK; los puntos son valores experimentales.

Los resultados de todos los cálculos se muestran con las líneas continuas de la figura 14.10. Los valores experimentales aparecen como puntos. La raíz cuadrada de la media de los cuadrados de la diferencia en porcentaje entre las presiones experimentales y las calculadas es de 3.9%, y la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de la desviación entre los valores y_1 experimentales y los calculados es de 0.013. Estos resultados, basados en las reglas de mezclado simples de las ecuaciones (14.42) y (14.43), son representativos para sistemas que muestran desviaciones mesurables y bien comportadas con respecto al funcionamiento de la solución ideal; por ejemplo, los sistemas compuestos de hidrocarburos y fluidos criogénicos.

Ecuación de sumabilidad como regla de mezclado

Si bien la regla de mezclado lineal para b [ecuación (14.42)] por lo general aceptable, la regla de mezclado cuadrática para a [ecuación (14.43)] con frecuencia no es satisfactoria. Una alternativa es una regla de mezclado para q que incorpore información del coeficiente de actividad. La relación entre los parámetros de la ecuación de estado y los coeficientes de actividad se da mediante las definiciones del coeficiente de actividad y del coeficiente de fugacidad:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} = \frac{\hat{f}_i / x_i P}{f_i / P} = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i}$$

de donde

$$\ln \gamma_i = \ln \hat{\phi}_i - \ln \phi_i \tag{14.54}$$

donde γ_i, $\hat{\phi}_i$ y ϕ_i son todas *propiedades de la fase líquida evaluadas a las mismas* T y P. Al restar la ecuación (11.37) de la ecuación (14.50) se obtiene:

$$\ln \gamma_i = \frac{b_i}{b}(Z - 1) - Z_i + 1 - \ln \frac{(Z - \beta)}{(Z_i - \beta_i)} - \bar{q}_i I + q_i I_i$$

donde los símbolos sin subíndices son propiedades de la mezcla. Resolviendo para $\bar{q}_i$:

$$\boxed{\bar{q}_i = \frac{1}{I}\left[1 - Z_i + \frac{b_i}{b}(Z - 1) - \ln \frac{(Z - \beta)}{(Z_i - \beta_i)} + q_i I_i - \ln \gamma_i\right]} \tag{14.55}$$

Para una especie pura, esta ecuación se reduce, correctamente, a la identidad $q_i \equiv q_i$. Ya que $\bar{q}_i$ es una propiedad parcial, se aplica la ecuación de sumabilidad:

$$q = \sum_i x_i \bar{q}_i \tag{14.56}$$

> **Las ecuaciones (14.55) y (14.56) constituyen en conjunto una regla de mezclado para *q* termodinámicamente adecuada.**

Las ecuaciones (14.55) y (14.56) son aplicables tanto a fases líquidas como de vapor. Para una fase líquida, la aplicación es directa, puesto que los coeficientes de actividad γ_i y las propiedades de la mezcla b, Z, β y I son precisamente para esa misma fase. En la figura 14.8, la línea continua corresponde a la composición de la fase *líquida*, y el punto B de dicha línea cae dentro de su segmento *líquido*, sin lugar a confusión. Así,

$$\bar{q}_i^l = \frac{1}{I^l}\left[1 - Z_i^l + \frac{b_i}{b^l}(Z^l - 1) - \ln \frac{(Z^l - \beta^l)}{(Z_i^l - \beta_i)} + q_i I_i^l - \ln \gamma_i\right] \tag{14.57}$$

y

$$q^l = \sum_i x_i \bar{q}_i^l \tag{14.58}$$

Para utilizar la ecuación (14.57) se requiere del cálculo previo de Z_i^l y Z^l a partir de las ecuaciones (14.35) y (14.38). Dichas cantidades también se necesitan para calcular I_i^l e I^l mediante la ecuación (6.65b). Sin embargo, la ecuación de estado contiene a q^l, hallada de los valores de $\bar{q}_i^l$ a través de la ecuación (14.58). Las ecuaciones (14.57) y (14.58), junto con la ecuación (14.38) y las ecuaciones auxiliares necesarias, por lo tanto deben resolverse simultáneamente para $\{Z_i^l\}$, Z^l, $\{I_i^l\}$, I^l, $\{\bar{q}_i^l\}$ y q^l. Los resultados hacen posible el cálculo de los valores $\hat{\phi}_i^l$ mediante la ecuación (14.50).

En la figura 14.8, toda la línea discontinua y sus parámetros $\bar{q}_i^v$ y q^v son para la *composición* de la fase vapor. Sin embargo, su segmento de la izquierda representa a un *líquido* con dicha composición. Como todas las propiedades en las ecuaciones 14.55 y 14.56 son propiedades de la fase *líquida*, los coeficientes de actividad se asocian a este segmento, y son valores para una fase *líquida* con la composición del *vapor*, señalado con los superíndices l, v. Así,

$$\bar{q}_i^v = \frac{1}{I^{l,v}}\left[1 - Z_i^l + \frac{b_i}{b^{l,v}}(Z^{l,v} - 1) - \ln\frac{(Z^{l,v} - \beta^{l,v})}{(Z_i^l - \beta_i)} + q_i I_i^l - \ln\gamma_i^{l,v}\right] \tag{14.59}$$

y

$$q^v = \sum_i y_i \bar{q}_i^v \tag{14.60}$$

Estas ecuaciones, junto con la ecuación (14.39) y las ecuaciones auxiliares necesarias, por lo tanto deben resolverse simultáneamente para $\{Z_i^l\}$, $Z^{l,v}$, $\{I_i^l\}$, $I^{l,v}$, $\{\bar{q}_i^v\}$ y q^v, ya sea por iteración o por el algoritmo de resolución de ecuaciones de alguna paquetería de software. Los resultados hacen posible el cálculo de los valores $\hat{\phi}_i^v$ mediante la ecuación (14.50).

Es preciso elegir una ecuación de estado. En este capítulo sólo se han tratado las ecuaciones de Soave/Redlich/Kwong y de Peng/Robinson, las cuales por lo regular dan resultados comparables. Se debe hacer también una elección de una ecuación de correlación que indique cómo depende el $\ln\gamma_i$ con la composición de la fase líquida. Las ecuaciones de Wilson, NRTL y UNIQUAC (sección 12.2) son de aplicación general; para sistemas binarios también se pueden utilizar las ecuaciones de Margules y de van Laar. La ecuación seleccionada depende de la evidencia sobre si se adapta para el sistema particular de que se trate.

La información de entrada requerida incluye no sólo los valores conocidos de T y $\{x_i\}$, sino también las estimaciones de P y $\{y_i\}$, cantidades que deben ser obtenidas. Dichas estimaciones pueden resultar de algunos cálculos preliminares:

1. Para la ecuación de estado elegida (con valores apropiados de Ω, Ψ, ϵ y σ), se encuentran para cada especie los valores de b_i y de q_i mediante las ecuaciones (14.32) y (14.34).

2. Si se conoce la presión de vapor P_i^{sat} para la especie i a la temperatura T, determine un nuevo valor para q_i mediante la solución iterativa de la ecuación (14.37) con Z_i e I_i para las fases líquida y vapor a partir de las ecuaciones (14.35), (14.36) y (6.65b).

3. Una estimación razonable de P se obtiene sumando los valores conocidos o estimados de P_i^{sat}, cada uno ponderado por su fracción molar de la fase líquida, conocida.

4. Para cada especie pura i a la T conocida y la P estimada, se encuentran los valores de la fase *líquida* Z_i^l e I_i^l a partir de las ecuaciones (14.35) y (6.65b).

5. Para cada especie pura i a la T conocida y a la P estimada, se encuentran los valores de la fase *vapor* Z_i^v e I_i^v a partir de las ecuaciones (14.36) y (6.65b).

6. Para cada especie pura i se calculan ϕ_i^l y ϕ_i^v mediante la ecuación (11.37).

7. Una estimación inicial de la composición de la fase vapor se apoya en la suposición de que tanto la fase líquida como la fase vapor son soluciones ideales. En tal caso, cada coeficiente de fugacidad se da por $\hat{\phi}_i = \phi_i$ y la ecuación (14.53) se puede escribir como ($K_i \equiv y_i / x_i$):

$$y_i = x_i\frac{\phi_i^l}{\phi_i^v}$$

Ya que estos valores no están restringidos a sumar la unidad, se normalizan para producir las estimaciones iniciales de la composición de la fase vapor.

La etapa esencial en el proceso iterativo de la figura 14.9 es la evaluación de $\{\hat{\phi}_i^l\}$ y $\{\hat{\phi}_i^v\}$ por la ecuación (14.50). Ésta es una etapa iterativa complicada, que consiste de varias partes. Para una fase determinada (líquida o vapor), la aplicación de la ecuación (14.50) requiere del cálculo previo de las propiedades de mezcla Z, β e I y de las propiedades parciales $\bar{q}_i$. Las propiedades de la mezcla resultan de la solución de la ecuación de estado, ecuación (14.38) o (14.39), pero ésta necesita el valor de q^l o q^v tal y como se calcula a partir de los valores $\bar{q}_i^l$ o $\bar{q}_i^v$ mediante la ecuación (14.58) o la (14.60). Por otra parte, las ecuaciones (14.57) y (14.59) para $\bar{q}_i^l$ y $\bar{q}_i^v$ incluyen las propiedades de las especies puras Z_i^l y q_i^l o Z_i^v y q_i^v, que debido a eso necesitan determinarse primero. La secuencia de los cálculos es la siguiente:

1. Para cada especie pura, con el valor que tenga P (estimación inicial o valor ajustado) se determina β_i por la ecuación (14.33). En tal caso, para cada especie pura como líquido, con el valor actual de P se determinan Z_i^l e I_i^l por las ecuaciones (14.35) y (6.65b).
2. Para la mezcla líquida con T y composición conocidas, se calcula $\{\ln \gamma_i\}$ (considerado independiente de P). Para esta mezcla líquida para el valor que tenga P se determina Z^l, I^l, q^l y $\{\bar{q}_i^l\}$ resolviendo en forma iterativa las ecuaciones (14.38), (6.65b), (14.57) y (14.58). Se implementa el proceso con un valor inicial, $q^l = \sum_i x_i q_i^l$, lo que permite resolver las ecuaciones (14.38) y (6.65b) para Z^l e I^l, que se usan junto con la ecuación (14.57) para producir los valores de $\bar{q}_i^l$. En tal caso, la ecuación (14.58) proporciona un nuevo valor de q^l y el proceso se repite hasta la convergencia.
3. Se halla el conjunto $\{\hat{\phi}_i^l\}$ mediante la ecuación (14.50). Los valores de Z^l, β^l e I^l para la mezcla líquida se conocen del punto anterior.
4. Se repiten los cálculos del punto 2 para una fase *líquida* con la composición que tenga la fase *vapor* (estimaciones iniciales o valores actualizados) para determinar q^v y $\{\bar{q}_i^v\}$ apropiados a la fase *vapor*. Esto requiere de la resolución iterativa de las ecuaciones (14.38), (6.65b), (14.59) y (14.50) para calcular $Z^{l,v}$, $I^{l,v}$, q^v y $\{\bar{q}_i^v\}$.
5. Se calculan los valores de la mezcla en la fase *vapor* para Z^v, β^v e I^v por las ecuaciones (14.39), (14.40) y (6.65b) con la composición de vapor que se tenga.
6. Se halla el conjunto $\{\hat{\phi}_i^v\}$ con la ecuación (14.50), considerando Z^v, β^v e I^v de la mezcla en fase vapor del punto anterior.

Ahora los valores para $\{K_i\}$ resultan de la ecuación (14.53), los cuales permiten el cálculo de $\{K_i x_i\}$. La restricción de $\sum_i y_i = 1$ aún no se ha impuesto; lo más probable es que $\sum_i K_i x_i \neq 1$, y que, por lo tanto, la ecuación (14.52) no se satisfaga. Sin embargo, se asigna un nuevo conjunto de valores y_i por medio de la normalización:

$$y_i = \frac{K_i x_i}{\sum_i K_i x_i}$$

de ese modo se asegura que los valores y_i para la siguiente iteración sumen la unidad.

Este nuevo conjunto $\{y_i\}$ se utiliza para volver a calcular $\{\hat{\phi}_i^v\}$, $\{K_i\}$ y $\{K_i x_i\}$. Si $\sum_i K_i x_i$ ha cambiado, se calcula de nuevo $\{y_i\}$ y se repite la secuencia de los cálculos. La iteración conduce a un valor estable de $\sum_i K_i x_i$. Si la suma no es la unidad, la presión supuesta es incorrecta y se debe ajustar de acuerdo con algún

esquema racional. Cuando $\sum_i K_i x_i > 1$, P es muy baja; cuando $\sum_i K_i x_i < 1$, P es muy alta. En consecuencia, se repite todo el procedimiento iterativo con una presión P nueva. Los últimos valores calculados de y_i se usan como estimaciones iniciales de $\{y_i\}$. El proceso continúa hasta que $\sum_i K_i x_i = 1$.

Extrapolación de la información a temperaturas altas

En la literatura se dispone de una gran cantidad de información de la propiedad de exceso en fase líquida para sistemas binarios a temperaturas cercanas a los 30°C y en cierto modo más altas. Es decisivo para el procedimiento considerado el uso efectivo de dicha información para extender las correlaciones G^E a temperaturas altas. Las relaciones clave están en la ecuación (11.91), que se escribe como:

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = -\frac{H^E}{RT^2}dT \qquad (P, x \text{ constantes})$$

y en la propiedad de exceso similar a la ecuación (2.21):

$$dH^E = C_P^E\, dT \qquad (P, x \text{ constantes})$$

Al integrar la primera de estas ecuaciones desde T_0 hasta T se obtiene:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{H^E}{RT^2}dT \tag{14.61}$$

De igual forma, la segunda ecuación se integra de T_1 a T:

$$H^E = H_1^E + \int_{T_1}^{T} C_P^E\, dT \tag{14.62}$$

Además,

$$dC_P^E = \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

La integración desde T_2 hasta T produce:

$$C_P^E = C_{P_2}^E + \int_{T_2}^{T} \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT$$

Al combinar esta ecuación con las ecuaciones (14.61) y (14.62) se llega a:

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{RT}\right)_{T_1} \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T} - \frac{C_{P_2}^E}{R}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right] - J \tag{14.63}$$

donde

$$J \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{1}{RT^2} \int_{T_1}^{T} \int_{T_2}^{T} \left(\frac{\partial C_P^E}{\partial T}\right)_{P,x} dT\, dT\, dT$$

Esta ecuación general utiliza la información de la energía de Gibbs de exceso a la temperatura T_0, la información de la entalpía de exceso (calor de mezclado) a T_1 y la información de la capacidad calorífica de exceso a T_2.

El cálculo de la integral J requiere de información con respecto a la dependencia con la temperatura de C_P^E. Debido a la relativa escasez de la información de capacidad calorífica de exceso, la suposición acostumbrada es que tal propiedad es constante, independiente de T. En este caso, la integral J es cero y cuanto más cercanas sean T_1 y T_0 a T, será menor la influencia de esta suposición. Cuando no hay información disponible en relación a C_P^E y la información de entalpía de exceso se encuentran disponibles para una sola temperatura, la capacidad calorífica de exceso debe suponerse igual a cero. En este caso sólo los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación (14.63) se conservan, y ésta se torna rápidamente más imprecisa al aumentar T.

Como los parámetros de las correlaciones de 2-parámetros de la información de G^E se hallan directamente relacionados con los valores a dilución infinita de los coeficientes de actividad, el interés principal que se tiene en la ecuación (14.63) es su aplicación a sistemas binarios a dilución infinita de una de las especies constitutivas. Con este propósito, se divide la ecuación (14.63) por el producto x_1x_2. Para C_P^E independiente de T (y de este modo con $J = 0$), por lo tanto ésta se convierte en:

$$\frac{G^E}{x_1x_2RT} = \left(\frac{G^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T} - \frac{C_P^E}{x_1x_2R}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right]$$

Como se muestra en la sección 12.1, $\left(\dfrac{G^E}{x_1x_2RT}\right)_{x_i=0} \equiv \ln\gamma_i^\infty$

Debido a eso, la ecuación anterior aplicada a la especie i a dilución infinita puede ser escrita:

$$\ln\gamma_i^\infty = (\ln\gamma_i^\infty)_{T_0} - \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1,x_i=0}\left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T} - \left(\frac{C_P^E}{x_1x_2R}\right)_{x_i=0}\left[\ln\frac{T}{T_0} - \left(\frac{T}{T_0} - 1\right)\frac{T_1}{T}\right] \tag{14.64}$$

La información para el sistema binario etanol(1)/agua(2) proporciona una ilustración específica. Con una temperatura base T_0 de 363.15 K (90°C), la información en el EVL de Pemberton y Mash[11] muestran valores precisos para los coeficientes de actividad a dilución infinita:

$$(\ln\gamma_1^\infty)_{T_0} = 1.7720 \qquad \text{y} \qquad (\ln\gamma_2^\infty)_{T_0} = 0.9042$$

La correlación de la información de la entalpía de exceso de J. A. Larkin[12] a 110°C produce los valores:

$$\left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1,x_1=0} = -0.0598 \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{H^E}{x_1x_2RT}\right)_{T_1,x_2=0} = 0.6735$$

[11] R. C. Pemberton y C. J. Mash, *Int. DATA Series, Ser. B*, vol. 1, p. 66, 1978.

[12] Como se reportó en *Heats of Mixing Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. III, parte 1, pp. 457-459, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1984.

Las correlaciones de la entalpía de exceso para el intervalo de temperatura de 50 a 110°C conducen a los valores a dilución infinita de C_P^E/x_1x_2R, los cuales son casi constantes e iguales a

$$\left(\frac{C_P^E}{x_1x_2R}\right)_{x_1=0} = 13.8 \qquad \text{y} \qquad \left(\frac{C_P^E}{x_1x_2R}\right)_{x_2=0} = 7.2$$

La ecuación (14.64) puede ser aplicada directamente con esta información para estimar $\ln\gamma_1^\infty$ y $\ln\gamma_2^\infty$ a temperaturas mayores que 90°C. Las ecuaciones de van Laar [ecuaciones (12.17)] son adecuadas para este sistema, y los parámetros están directamente relacionados con los coeficientes de actividad a dilución infinita:

$$A'_{12} = \ln\gamma_1^\infty \qquad \text{y} \qquad A'_{21} = \ln\gamma_2^\infty$$

Esta información permite la predicción del EVL mediante una ecuación de estado a 90°C y a dos temperaturas mayores, 423.15 K y 473.15 K (150 y 200°C), para las cuales se tiene la información experimental del EVL proporcionados por Barr-David y Dodge.[13] Pemberton y Mash reportan presiones de vapor de especies puras a 90°C tanto para el etanol como para el agua, pero la información de Barr-David y Dodge (a 150 y 200ºC) no incluyen estos valores; debido a esto, se calculan a partir de correlaciones confiables. Los resultados de los cálculos que se apoyan en la ecuación de estado de Peng/Robinson se dan en la tabla 14.4. Para las tres temperaturas se muestran los valores de los parámetros de van Laar A'_{12} y A'_{21}, las presiones de vapor de las especies puras P_1^{sat} y P_2^{sat}, los parámetros b_i y q_i de la ecuación de estado y la raíz cuadrada de la media de los cuadrados (RMS, por sus siglas en inglés) de la desviación entre los valores calculados y experimentales para P y y_1.

Tabla 14.4: Resultados de EVL para etanol(1)/agua(2)

T/°C	A'_{12}	A'_{21}	P_1^{sat} bar	P_2^{sat} bar	q_1	q_2	RMS $\%\delta P$	RMS δy_1
90	1.7720	0.9042	1.5789	0.7012	12.0364	15.4551	0.29	*****
150	1.7356	0.7796	9.825	4.760	8.8905	12.2158	2.54	0.005
200	1.5204	0.6001	29.861	15.547	7.0268	10.2080	1.40	0.005
			$b_1 = 54.0645$		$b_2 = 18.9772$			

***** No se dispone de las composiciones de la fase vapor.

El valor pequeño de RMS $\%\delta P$ presentado para 90°C indica lo conveniente de la ecuación de Van Laar para la correlación de la información del EVL y también la capacidad de la ecuación de estado para reproducir la información. Un ajuste directo de esta información con la ecuación de van Laar por medio del procedimiento gamma/phi produce una RMS $\%\delta P = 0.19$.[14] Los resultados a 150 y 200°C se sustentan sólo en la información de la presión de vapor para las especies puras y en la información de la mezcla a bajas temperaturas. La calidad de la predicción se indica mediante el diagrama P-x-y de la figura 14.11, que también refleja la incertidumbre de la información.

[13] F. H. Barr-David y B. F. Dodge, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 4, pp. 107-121, 1959.

[14] Como se reporta en *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. 1, 1a. parte, p. 145, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1981.

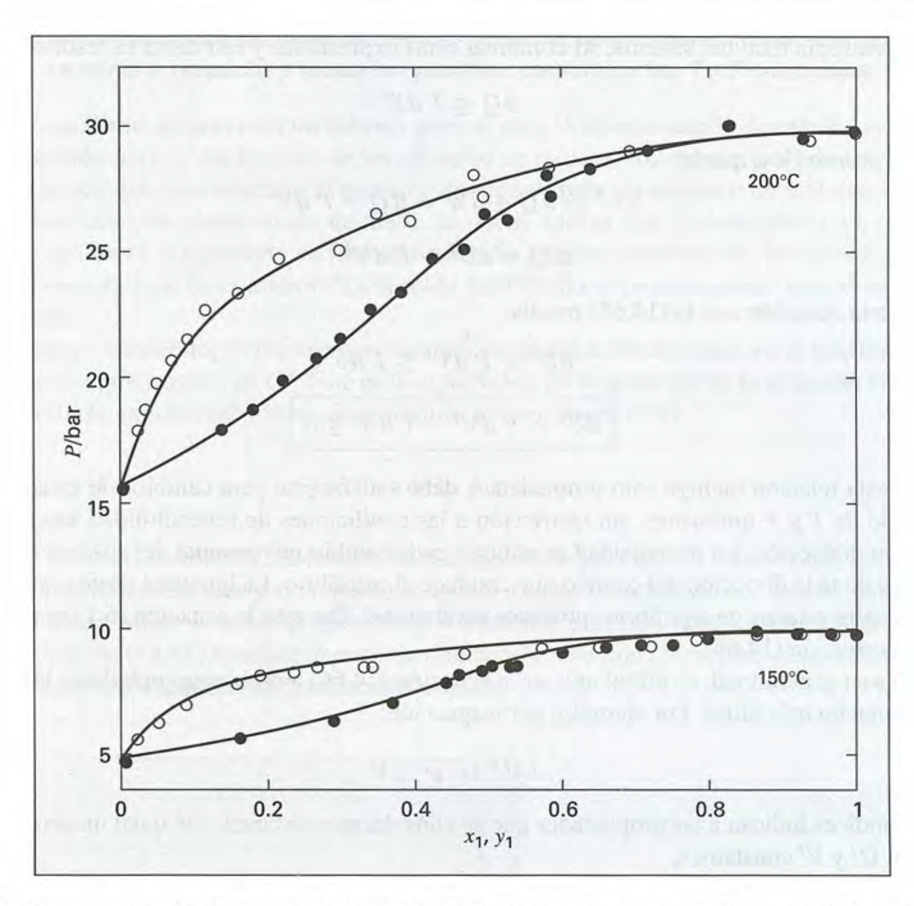


Figura 14.11: Diagrama *P-x-y* para el etanol(1)/agua(2). Las líneas representan las predicciones; los puntos son valores experimentales.

14.3 EQUILIBRIO Y ESTABILIDAD

Considere un sistema cerrado que contiene un número arbitrario de especies e incluye un número arbitrario de fases, en donde la temperatura y la presión son uniformes (aunque no necesariamente constantes). El sistema se halla en principio en un estado de desequilibrio respecto a la transferencia de masa entre las fases y la reacción química. Los cambios que se suscitan en el sistema son necesariamente irreversibles, y acercan siempre al sistema a un estado de equilibrio. Se considera que el sistema se halla siempre en equilibrio térmico y mecánico con sus alrededores. En consecuencia, el intercambio de calor y el trabajo de expansión se realizan de manera reversible. Ante tales circunstancias el cambio de entropía de los alrededores es:

$$dS_{\text{alr}} = \frac{dQ_{\text{alr}}}{T_{\text{alr}}} = \frac{-dQ}{T}$$

El último término es aplicable al sistema, para el cual la transferencia de calor dQ posee un signo opuesto al de dQ_{alr} y la temperatura del sistema T sustituye a T_{alr}, puesto que ambos deben tener el mismo valor para transferencia de calor reversible. La segunda ley requiere que:

$$dS^t + dS_{\text{alr}} \geq 0$$

donde S^t es la entropía total del sistema. Al combinar estas expresiones y reordenar el resultado, se obtiene:

$$dQ \leq T\,dS^t \tag{14.65}$$

Si se aplica la primera ley, queda:

$$dU^t = dQ + dW = dQ - P\,dV^t$$

o

$$dQ = dU^t + P\,dV^t$$

Combinando esta ecuación con la (14.65) resulta:

$$dU^t + P\,dV^t \leq T\,dS^t$$

o

$$\boxed{dU^t + P\,dV^t - T\,dS^t \leq 0} \tag{14.66}$$

Porque esta relación incluye sólo propiedades, debe satisfacerse para cambios de estado de *cualquier* sistema cerrado de T y P uniformes, sin restricción a las condiciones de reversibilidad mecánica y térmica supuestas en su deducción. La desigualdad se aplica a cada cambio incremental del sistema entre estados de desequilibrio y dicta la dirección del cambio que conduce al equilibrio. La igualdad resulta igualmente válida para cambios entre estados de equilibrio (procesos reversibles). Por esto la ecuación (6.1) es tan sólo un caso especial de la ecuación (14.66).

Debido a su generalidad, es difícil aplicar la ecuación (14.66) a problemas prácticos; las versiones restringidas son mucho más útiles. Por ejemplo, por inspección:

$$(dU^t)_{S^t,V^t} \leq 0$$

donde los subíndices indican a las propiedades que se consideran constantes. De igual manera, para procesos que suceden a U^t y V^t constantes,

$$(dS^t)_{U^t,V^t} \geq 0$$

Un sistema *aislado* está necesariamente restringido a energía interna y volumen constantes y, para dicho sistema, esta última ecuación es válida como consecuencia directa de la segunda ley.

Si un proceso se restringe para que suceda a T y P constantes, la ecuación (14.66) puede escribirse como:

$$dU^t_{T,P} + d(PV^t)_{T,P} - d(TS^t)_{T,P} \leq 0$$

o

$$d(U^t + PV^t - TS^t)_{T,P} \leq 0$$

A partir de la definición de la energía de Gibbs [ecuación (6.3)],

$$G^t = H^t - TS^t = U^t + PV^t - TS^t$$

En consecuencia,

$$\boxed{(dG^t)_{T,P} \leq 0} \tag{14.67}$$

De las posibles especializaciones de la ecuación (14.66), ésta es la más útil, porque es más lógico usar como constantes a T y P, que se miden y controlan con facilidad, que a otros pares de variables, tales como U^t y V^t.

La ecuación (14.67) indica que todos los procesos irreversibles que suceden a T y P constantes se desarrollan causando una disminución en la energía de Gibbs del sistema. Por lo tanto:

El estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel estado para el cual la energía total de Gibbs es mínima respecto a todos los posibles cambios a las *T* y *P* conocidas.

Este criterio de equilibrio proporciona un método general para la determinación de estados de equilibrio. Se escribe una expresión para G^t en función de los números de moles (números de mol) de las especies en las diferentes fases y, con esto, se encuentra el conjunto de valores para los números de mol que minimiza a G^t, sujeto a las restricciones de conservación de masa. Se puede aplicar este procedimiento a los problemas de fase, reacciones químicas, o equilibrio de fase con reacción química combinados, lo cual resulta más eficaz para problemas complicados de equilibrio. La sección 13.9 ilustra el procedimiento para el equilibrio en reacciones químicas.

En el estado de equilibrio, es posible que sucedan variaciones diferenciales en el sistema a T y P constantes sin producir algún cambio en G^t. Éste es el significado de la igualdad de la ecuación (14.67). De esta manera, otra forma de exponer tal criterio de equilibrio es (ver figura 13.1):

$$\boxed{(dG^t)_{T,P} = 0} \tag{14.68}$$

A fin de aplicar la ecuación anterior, se desarrolla una expresión para dG^t en función del número de mol de las especies en las diferentes fases y el conjunto se iguala a cero. La ecuación que resulta, junto con las que representan la conservación de masa proporcionan ecuaciones prácticas para la solución de problemas de equilibrio. La ecuación (14.68) conduce de manera directa a la ecuación (11.6) para el equilibrio de fase, y en la sección 13.3 se aplica al equilibrio de reacción química.

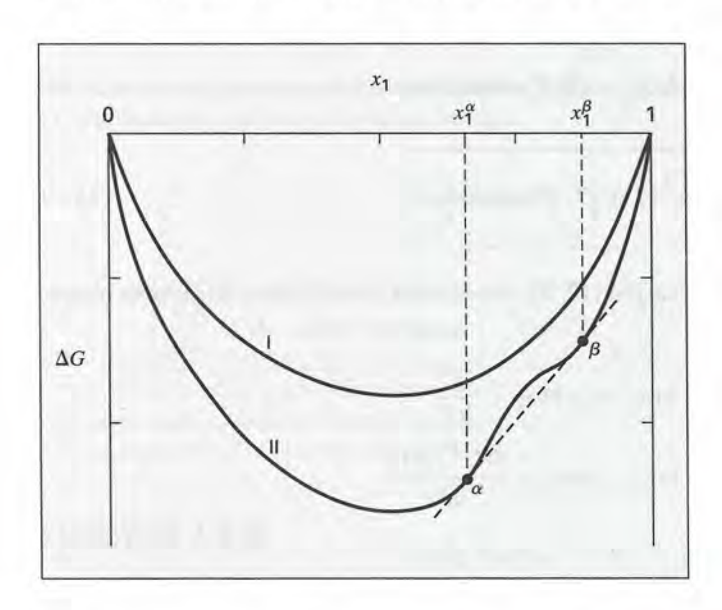


Figura 14.12: Cambio en la energía de Gibbs del mezclado. Curva I, miscibilidad completa; curva II, dos fases entre α y β.

La ecuación (14.67) proporciona un criterio que se debe satisfacer por cualquier fase que sea *estable* respecto a la alternativa de separarse en dos fases. Ello requiere que la energía de Gibbs de un estado de equilibrio sea el valor mínimo respecto a todos los posibles cambios bajo T y P conocidas. En estos términos, por ejemplo, cuando se mezclan dos líquidos a T y P constantes, la energía total de Gibbs debe disminuir, porque

el estado de mezcla debe tener menor energía de Gibbs que el estado no mezclado. Como un resultado:

$$G^t \equiv nG < \sum_i n_i G_i \qquad \text{de la cual} \qquad G < \sum_i x_i G_i$$

o

$$G - \sum_i x_i G_i < 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

De acuerdo con la definición de la ecuación (12.29), la cantidad de la izquierda es el cambio en la energía de Gibbs de mezclado, por lo que $\Delta G < 0$. En estos términos, como se hace notar en la sección 12.3, el cambio en la energía de Gibbs de mezclado debe ser siempre negativo, y un diagrama de G vs. x_1 para un sistema binario debe parecerse a la curva I de la figura 14.12. Sin embargo, respecto a la curva II, se presenta una consideración adicional. Si, cuando sucede el mezclado, un sistema puede lograr un valor inferior a la energía de Gibbs mediante la formación de *dos* fases en lugar de una sola, el sistema entonces se divide en dos fases. En realidad ésta es la situación que se representa entre los puntos α y β de la curva II de la figura 14.12, ya que la línea recta discontinua que conecta a los puntos α y β representa el G que se obtendría para el intervalo de estados que constan de dos fases de composiciones $x^{\alpha}{}_1$ y $x^{\beta}{}_1$ en diferentes proporciones. Por esto, la curva sólida mostrada entre los puntos α y β no pueden representar fases estables respecto a la separación de fases. Los estados de equilibrio entre α y β consisten de dos fases.

Estas consideraciones conducen al siguiente criterio de estabilidad para un sistema binario de fase única $\Delta G \equiv G - x_1G_1 - x_2G_2$:

A temperatura y presión constantes, ΔG y sus primera y segunda derivadas deben ser funciones continuas de x_1, y la segunda derivada debe ser positiva en cualquier parte.

De esta manera,

$$\frac{d^2 \Delta G}{dx_1^2} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

y

$$\boxed{\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} > 0 \quad (T, P \text{ constantes})} \tag{14.69}$$

Esta condición tiene varias consecuencias. La ecuación (12.30), reordenada y escrita para un sistema binario, será:

$$\frac{\Delta G}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \frac{G^E}{RT}$$

a partir de la cual

$$\frac{d(\Delta G/RT)}{dx_1} = \ln x_1 - \ln x_2 + \frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

y

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} = \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2}$$

Por lo tanto, en forma equivalente a la ecuación (14.65), la estabilidad requiere de:

$$\boxed{\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} > -\frac{1}{x_1 x_2} \quad (T, P \text{ constantes})} \tag{14.70}$$

Además, para una mezcla binaria la ecuación (12.6) es:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

y

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2 + x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}$$

De acuerdo con la ecuación (12.7), que es la formulación de la ecuación de Gibbs/Duhem como coeficiente de actividad, los últimos dos términos se reducen a cero; de donde:

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_2$$

Una segunda derivada y una segunda aplicación de la ecuación de Gibbs/Duhem da:

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} - \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = \frac{1}{x_2} \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1}$$

Combinándola con la ecuación (14.70) se obtiene:

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} > -\frac{1}{x_1} \qquad (T, P \text{ constantes})$$

la cual es otra condición para la estabilidad, y es equivalente a la ecuación (14.69), de la cual procede en última instancia. Otros criterios de estabilidad son consecuencia directa, por ejemplo,

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} > 0 \qquad \frac{d\mu_1}{dx_1} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

Las últimas tres condiciones de estabilidad se pueden igualmente escribir para la especie 2; de esta manera para *cualquier* especie en una mezcla binaria:

$$\boxed{\frac{d \ln \gamma_i}{dx_i} > -\frac{1}{x_i}} \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{14.71}$$

$$\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{14.72}$$

$$\frac{d\mu_i}{dx_i} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \tag{14.73}$$

Ejemplo 14.3

Los criterios de estabilidad son aplicables a una fase *particular*. Sin embargo, nada impide su aplicación a problemas sobre equilibrios de fase, donde la fase de interés (por ejemplo, una mezcla líquida) se encuentre en equilibrio con otra fase (por ejemplo, una mezcla de vapor). Considérense los equilibrios vapor/líquido en sistemas isotérmicos binarios, bajo presiones lo suficientemente bajas para que la fase vapor pueda ser considerada como una mezcla ideal de gases. ¿Cuáles son las implicaciones de la estabilidad de la fase líquida para las características de los diagramas isotérmicos *P-x-y* tales como los de la figura 10.8?

Solución 14.3

Enfocándose inicialmente en la fase *líquida*, se aplica la ecuación (14.72) a la especie 1,

$$\frac{d\hat{f}_1}{dx_1} = \hat{f}_1 \frac{d\ln \hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

de donde, puesto que $\hat{f}_1$ no puede ser negativa,

$$\frac{d\ln \hat{f}_1}{dx_1} > 0$$

De igual manera, con la ecuación (14.72) aplicada a la especie 2 y $dx_2 = -dx_1$:

$$\frac{d\ln \hat{f}_2}{dx_1} < 0$$

Al combinar las dos últimas desigualdades se obtiene:

$$\frac{d\ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d\ln \hat{f}_2}{dx_1} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \qquad (A)$$

que es la base para la primera parte del presente análisis. Como $\hat{f}_i^v = y_i P$ para una mezcla de gases ideales y puesto que $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v$ para el EVL, el lado izquierdo de la ecuación (A) puede ser escrito como:

$$\frac{d\ln \hat{f}_1}{dx_1} - \frac{d\ln \hat{f}_2}{dx_1} = \frac{d\ln y_1 P}{dx_1} - \frac{d\ln y_2 P}{dx_1} = \frac{d\ln y_1}{dx_1} - \frac{d\ln y_2}{dx_1}$$

$$= \frac{1}{y_1}\frac{dy_1}{dx_1} - \frac{1}{y_2}\frac{dy_2}{dx_1} = \frac{1}{y_1}\frac{dy_1}{dx_1} + \frac{1}{y_2}\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{1}{y_1 y_2}\frac{dy_1}{dx_1}$$

Así, la ecuación (A) queda:

$$\frac{dy_1}{dx_1} > 0 \qquad (B)$$

que es una característica esencial del EVL binario. Obsérvese que, si bien P no es constante para el EVL isotérmico, la ecuación (A) es aún válida de manera aproximada, ya que su aplicación es a la fase *líquida*, para la cual sus propiedades son insensibles a la presión.

La siguiente parte de este análisis se basa en la ecuación de Gibbs/Duhem formulada respecto a la fugacidad, ecuación (12.4), y aplicada de nuevo a la fase *líquida*:

$$x_1 \frac{d\ln \hat{f}_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\ln \hat{f}_2}{dx_1} = 0 \qquad (T, P \text{ constantes}) \qquad (12.4)$$

Se observa de nuevo que la restricción de P constante no es de importancia en este caso, debido a que las propiedades de la fase líquida son insensibles a la presión. Con $\hat{f}_i = y_i P$ para el ELV a bajas presiones,

$$x_1 \frac{d\ln y_1 P}{dx_1} + x_2 \frac{d\ln y_2 P}{dx_1} = 0$$

Manipulaciones similares a las realizadas para deducir la ecuación (B) llevan a:

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dx_1} = \frac{(y_1 - x_1)}{y_1 y_2}\frac{dy_1}{dx_1} \tag{C}$$

Porque mediante la ecuación (B) $dy_1 / dx_1 > 0$, la ecuación (C) afirma que el signo de dP / dx_1 es el mismo que el signo de la cantidad $y_1 - x_1$.

La última parte de este análisis se apoya en matemáticas simples, de acuerdo con que a T constante,

$$\frac{dP}{dy_1} = \frac{dP/dx_1}{dy_1/dx_1} \tag{D}$$

Pero por la ecuación (B), $dy_1 / dx_1 > 0$, por lo que dP / dy_1 tiene el mismo signo que dP / dx_1.

En resumen, el requisito de estabilidad implica lo siguiente para el EVL en sistemas binarios a temperatura constante:

$$\boxed{\frac{dy_1}{dx_1} > 0 \qquad \frac{dP}{dx_1},\ \frac{dP}{dy_1},\ \text{y}\ \ (y_1 - x_1)\ \text{tienen el mismo signo}}$$

En un azeótropo, donde $y_1 = x_1$,

$$\frac{dP}{dx_1} = 0 \qquad \text{y} \qquad \frac{dP}{dy_1} = 0$$

A pesar de que se han deducido para condiciones de baja presión, estos resultados son de validez general, como se ilustra para la información del EVL mostrada en la figura 10.8.

14.4 EQUILIBRIO LÍQUIDO/LÍQUIDO (ELL)

Para muchos pares de especies químicas, si se deseara mezclarlos para formar una sola fase líquida en un cierto intervalo de composición, no daría satisfacción el criterio de estabilidad de la ecuación (14.69). Debido a eso, estos sistemas se separan, en este intervalo de composición, en dos fases líquidas de diferentes composiciones. Si las fases se hallan en equilibrio termodinámico, el fenómeno es un ejemplo de *equilibrio líquido/líquido* (ELL), el cual resulta importante para operaciones industriales, como la extracción con solvente.

Los criterios de equilibrio para el ELL son los mismos que para el EVL, es decir, la uniformidad de T, P, y de la fugacidad $\hat{f}_i$ para cada especie química en ambas fases. Para el ELL en un sistema de N especies a T y P uniformes, se indican las fases líquidas por medio de los superíndices α y β, y se escriben los criterios de equilibrio como:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)$$

Con la introducción de los coeficientes de actividad, se convierte en:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta$$

Si cada especie pura existe como líquido a la temperatura del sistema, $f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i$; de donde,

$$\boxed{x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \qquad (i = 1, 2, \ldots, N)} \tag{14.74}$$

En la ecuación (14.74), los coeficientes de actividad γ_i^α y γ_i^β, parten de la *misma función* G^E / RT; de esta manera, son funcionalmente idénticos, distinguiéndose matemáticamente sólo por las fracciones molares a las que son aplicables. Para un sistema líquido/líquido que contiene N especies químicas:

$$\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \ldots, x_{N-1}^\alpha, T, P) \tag{14.75a}$$

$$\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \ldots, x_{N-1}^\beta, T, P) \tag{14.75b}$$

De acuerdo con las ecuaciones (14.74) y (14.75), las N ecuaciones de equilibrio es posible rescribirlas con $2N$ variables intensivas (T, P y $N-1$ fracciones molares independientes para cada fase). En consecuencia, la resolución de las ecuaciones de equilibrio para el ELL requiere el conocimiento previo de valores numéricos para N de las variables intensivas. Esto es consistente con la regla de las fases, ecuación (2.7), para la que $F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + N = N$. Se obtiene el mismo resultado para el EVL sin restricciones especiales para el estado de equilibrio.

En la descripción general del ELL, es posible considerar cualquier número de especies, y la presión puede ser una variable importante. A continuación se considera un caso especial simple (pero importante), el de un sistema *binario* en ELL, ya sea a presión constante o a temperaturas reducidas lo suficientemente bajas para poder ignorar el efecto de la presión sobre los coeficientes de actividad. Con al menos una fracción molar independiente por fase, la ecuación (14.74) da:

$$\boxed{x_1^\alpha \gamma_1^\alpha = x_1^\beta \gamma_1^\beta} \tag{14.76a}$$

$$\boxed{(1 - x_1^\alpha)\gamma_2^\alpha = (1 - x_1^\beta)\gamma_2^\beta} \tag{14.76b}$$

donde

$$\boxed{\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, T)} \tag{14.77a}$$

$$\boxed{\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, T)} \tag{14.77b}$$

Con dos ecuaciones y tres variables (x_1^α, x_1^β y T), fijando una de éstas se puede resolver las ecuaciones (14.76) para las dos restantes. Puesto que el ln γ_i es una función termodinámica más natural que γ_i, la aplicación de las ecuaciones (14.76) con frecuencia se apoya en los reordenamientos:

$$\boxed{\ln \frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta} = \ln \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha}} \tag{14.78a}$$

$$\boxed{\ln \frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta} = \ln \frac{1 - x_1^\beta}{1 - x_1^\alpha}} \tag{14.78b}$$

Para condiciones bajo presión constante, o cuando los efectos de la presión son despreciables, un sistema binario en ELL se despliega de manera conveniente en un *diagrama de solubilidad*, que es una gráfica de T en función de x_1. La figura 14.13 muestra diagramas de solubilidad binarios de tres tipos. El primero (figura 14.13*a*) muestra curvas (*curvas binodales*) que definen una "isla", y representan las composiciones de las fases que coexisten: la curva UAL para la fase α (rica en especie 2) y la curva UBL para la fase β (rica en especie l). Las composiciones de equilibrio x_1^α y x_1^β a una T particular se definen por las intersecciones de una *línea de pliegue* horizontal con las curvas binodales. La temperatura T_I es una *temperatura de miscibilidad* inferior o *temperatura de solución crítica* inferior (TSCI); la temperatura T_S es una *temperatura de miscibilidad* superior, *o temperatura de solución crítica superior* (TSCS). Para temperaturas entre T_I y T_S, el ELL es

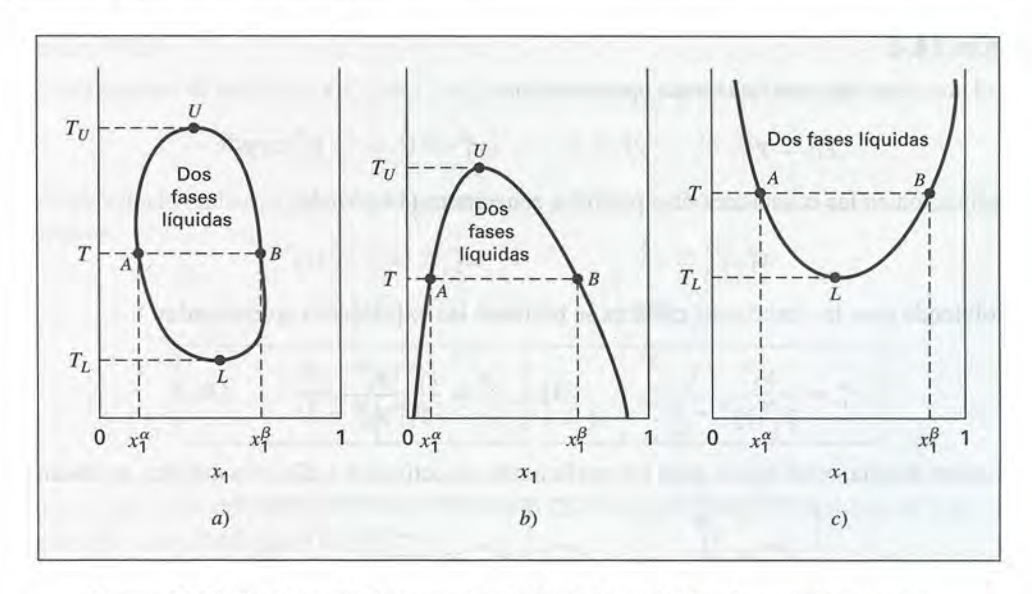


Figura 14.13: Tres tipos de diagrama de solubilidad líquido/líquido a presión constante.

posible; para $T < T_I$ y $T > T_S$, se obtiene una sola fase líquida para el intervalo completo de composiciones. Los puntos de miscibilidad son estados límite del equilibrio de dos fases para el cual son idénticas todas las propiedades de las dos fases en equilibrio.

En realidad, el comportamiento mostrado en la figura 14.13*a*) no se observa frecuentemente; las curvas binodales de ELL con frecuencia son interrumpidas por curvas para incluso otra transición de fase. Cuando las curvas binodales interceptan a la curva de congelación, sólo puede existir una TSCS (figura 14.13*b*); cuando interceptan a la curva de puntos de burbuja en el EVL, sólo puede existir una TSCI (figura 14.13*c*); cuando cruzan a ambas, no existe punto de miscibilidad y se observa otro tipo de comportamiento.[15]

De esta manera, es aparente que los sistemas reales presentan una diversidad de comportamiento de ELL. La base termodinámica para el cálculo o correlación del ELL es una expresión para G^E / RT, a partir de la cual se deducen los coeficientes de actividad. La conveniencia de una expresión particular se determina por su habilidad para acomodar las diferentes características ilustradas en la figura 14.13. Ésta es una prueba *severa* porque, a diferencia del papel que juegan en el EVL a presión baja donde representan correcciones a la ley de Raoult, los coeficientes de actividad en este caso son las *únicas* contribuciones termodinámicas para un cálculo de ELL.

Ejemplo 14.4

Desarrolle ecuaciones aplicables al caso límite de ELL binario para el cual la fase α es muy diluida en la especie 1, y la fase β es muy diluida en la especie 2.

[15] Un tratamiento amplio del ELL se da por J. M. Sørensen, T. Magnussen, P. Rasmussen y Aa. Fredensland, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 2, pp. 297-309, 1979; vol. 3, pp. 47-82, 1979, vol. 4, pp. 151-163, 1980. Para una compilación de datos vea W. Arlt, M. E. A. Macedo, P. Rasmussen y J. M. Sørensen, *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. V, Parte 1-4, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1979-1987.

Solución 14.4

Para el caso descrito, con una buena aproximación,

$$\gamma_1^\alpha \simeq \gamma_1^\infty \qquad \gamma_2^\alpha \simeq 1 \qquad \gamma_1^\beta \simeq 1 \qquad \gamma_2^\beta \simeq \gamma_2^\infty$$

La sustitución en las ecuaciones de equilibrio, ecuaciones (14.76), da:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\infty \simeq x_1^\beta \qquad 1 - x_1^\alpha \simeq (1 - x_1^\beta)\gamma_2^\infty$$

y resolviendo para las fracciones molares se obtienen las expresiones aproximadas:

$$x_1^\alpha = \frac{\gamma_2^\infty - 1}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \quad (A) \qquad x_1^\beta = \frac{\gamma_1^\infty(\gamma_2^\infty - 1)}{\gamma_1^\infty \gamma_2^\infty - 1} \quad (B)$$

De manera alterna, resolviendo para los coeficientes de actividad a dilución infinita se obtiene:

$$\gamma_1^\infty = \frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \quad (C) \qquad \gamma_2^\infty = \frac{1 - x_1^\alpha}{1 - x_1^\beta} \quad (D)$$

Las ecuaciones (*A*) y (*B*) proporcionan estimaciones de orden de magnitud de las composiciones de equilibrio a partir de las expresiones de dos parámetros para G^E / RT, donde γ_i^∞ por lo general se relaciona con los parámetros de una manera simple. Las ecuaciones (*C*) y (*D*) desempeñan la función contraria; proporcionan expresiones explícitas simples para γ_i^∞ en relación con composiciones de equilibrio mesurables. Las ecuaciones (*C*) y (*D*) muestran que las desviaciones positivas respecto al comportamiento de la solución ideal, promueven el ELL:

$$\gamma_1^\infty \simeq \frac{1}{x_1^\alpha} > 1 \qquad \text{y} \qquad \gamma_2^\infty \simeq \frac{1}{x_2^\beta} > 1$$

El ejemplo extremo del ELL binario es la *completa inmiscibilidad* de las dos especies. Cuando $x_1^\alpha = x_2^\beta = 0$, entonces γ_1^β y γ_2^α son la unidad, por lo que las ecuaciones (14.76) requiere:

$$\gamma_1^\alpha = \gamma_2^\beta = \infty$$

Hablando de manera estricta, es probable que ningún par de líquidos sea completamente inmiscible. Sin embargo, las solubilidades reales pueden ser tan pequeñas (por ejemplo, para algunos sistemas de hidrocarburo/agua) que las idealizaciones $x_1^\alpha = x_2^\beta = 0$ proporcionen aproximaciones adecuadas para cálculos prácticos (ejemplo 14.9).

Ejemplo 14.5

La expresión más simple para G^E/RT que es capaz de predecir el ELL es:

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1x_2 \qquad (A)$$

Deduzca las ecuaciones que resultan de la aplicación de esta ecuación al ELL.

Solución 14.5

Los coeficientes de actividad incluidos por la ecuación que se proporciona son:

$$\ln\gamma_1 = Ax_2^2 = A(1-x_1)^2 \qquad \text{y} \qquad \ln\gamma_2 = Ax_1^2$$

Particularizando ambas expresiones a las fases α y β y combinándolas con las ecuaciones (14.78) se obtiene:

$$A\left[(1-x_1^\alpha)^2 - (1-x_1^\beta)^2\right] = \ln\frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \tag{B}$$

$$A\left[(x_1^\alpha)^2 - (x_1^\beta)^2\right] = \ln\frac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha} \tag{C}$$

Conocido un valor del parámetro A se encuentran las composiciones de equilibrio x_1^α y x_1^β como la solución a las ecuaciones (*B*) y (*C*).

Las curvas de solubilidad implicitas por la ecuación (*A*) son simétricas con respecto a $x_1 = 0.5$, ya que al sustituir la relación,

$$x_1^\beta = 1 - x_1^\alpha \tag{D}$$

en las ecuaciones (*B*) y (*C*), éstas se reducen a la *misma* ecuación:

$$A(1-2x_1) = \ln\frac{1-x_1}{x_1} \tag{E}$$

Cuando $A > 2$, esta ecuación tiene tres raíces reales: $x_1 = 1/2$, $x_1 = r$ y $x_1 = 1 - r$, donde $0 < r < 1/2$. Las últimas dos raíces son composiciones de *equilibrio* (x_1^α y x_1^β), mientras que la primera raíz es una solución trivial. Para $A < 2$ sólo existe la solución trivial; el valor $A = 2$ corresponde a un punto de miscibilidad, donde las tres raíces convergen al valor 1/2. La tabla 14.5 muestra valores de A calculados de la ecuación (*E*) para diferentes valores de x_1^α $(= 1 - x_1^\beta)$. Se observa, en particular, la sensibilidad de x_1^α a pequeños aumentos de A a partir de su valor límite de 2.

La *forma* real de una curva de solubilidad se determina según como G^E / RT dependa de la temperatura. Suponga que el parámetro A de la ecuación (*A*) depende de T en la siguiente forma:

$$A = \frac{a}{T} + b - c\ln T \tag{F}$$

donde a, b y c son constantes. Por la ecuación (11.95) se requiere que la entalpía de exceso H^E sea lineal con T, y que la capacidad calorífica de exceso C_P^E sea independiente de T:

$$H^E = R(a + cT)x_1x_2 \tag{G}$$

$$C_P^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T}\right)_{P,x} = Rcx_1x_2 \tag{H}$$

La entalpía de exceso y cómo depende A de la temperatura se encuentran directamente relacionadas.

Tabla 14.5: Composiciones en equilibrio líquido/líquido según la ecuación (A)

A	x_1^α	A	x_1^α
2.0	0.5	2.4780	0.15
2.0067	0.45	2.7465	0.1
2.0273	0.4	3.2716	0.05
2.0635	0.35	4.6889	0.01
2.1182	0.3	5.3468	0.005
2.1972	0.25	6.9206	0.001
2.3105	0.2	7.6080	0.0005

A partir de la ecuación (F), $$\frac{dA}{dT} = -\frac{1}{T^2}(a + cT)$$

Al combinar dicha ecuación con la (*G*) se obtiene:

$$\frac{dA}{dT} = -\frac{H^E}{x_1 x_2 R T^2}$$

En estos términos, $dA\,/\,dT$ es negativa para un sistema endotérmico (H^E positiva) y positiva para un sistema exotérmico (H^E negativa). Un valor negativo de $dA\,/\,dT$ en un punto de miscibilidad incluye una TSCS, ya que A disminuye hacia 2.0 conforme *T aumenta.* Por el contrario, un valor positivo implica una TSCI, porque A disminuye hacia 2.0 conforme *T disminuye.* Por lo tanto, un sistema descrito por las ecuaciones (*A*) y (*F*) muestra una TSCS siempre y cuando sea endotérmico en el punto de miscibilidad y una TSCI si es exotérmico en dicho punto. La ecuación (*F*) escrita para un punto de miscibilidad ($A = 2$) queda:

$$T \ln T = \frac{a}{c} - \left(\frac{2-b}{c}\right) T \qquad (I)$$

Dependiendo de los valores de a, b y c, esta ecuación tiene cero, una o dos raíces para la temperatura.

Considere los sistemas hipotéticos binarios descritos por las ecuaciones (*A*) y (*F*) y para las cuales el ELL se obtiene en el intervalo de temperaturas de 250 a 450 K. Al fijar $c = 3.0$ se hace positiva la capacidad calorífica de exceso, independiente de T, para la cual por la ecuación (*H*) el máximo valor (en $x_1 = x_2 = 0.5$) es 6.24 J mol^{-1} K^{-1}. Para el primer caso, se establece

$$A = \frac{-975}{T} + 22.4 - 3 \ln T$$

En este caso, la ecuación (*I*) tiene dos raíces, correspondientes a una TSCI y a una TSCS:

$$T_L = 272.9 \qquad \text{y} \qquad T_U = 391.2 \text{ K}$$

La figura 14.14*a*) muestra los valores de A graficados en función de T, y la figura 14.14*b*) ilustra la curva de solubilidad [a partir de la ecuación (*E*)]. Este caso, el de un circuito cerrado de

solubilidad, es del tipo que se muestra en la figura 14.12*a*), y requiere que H^E *cambie de signo* en el intervalo de temperatura para el cual se obtiene el ELL.

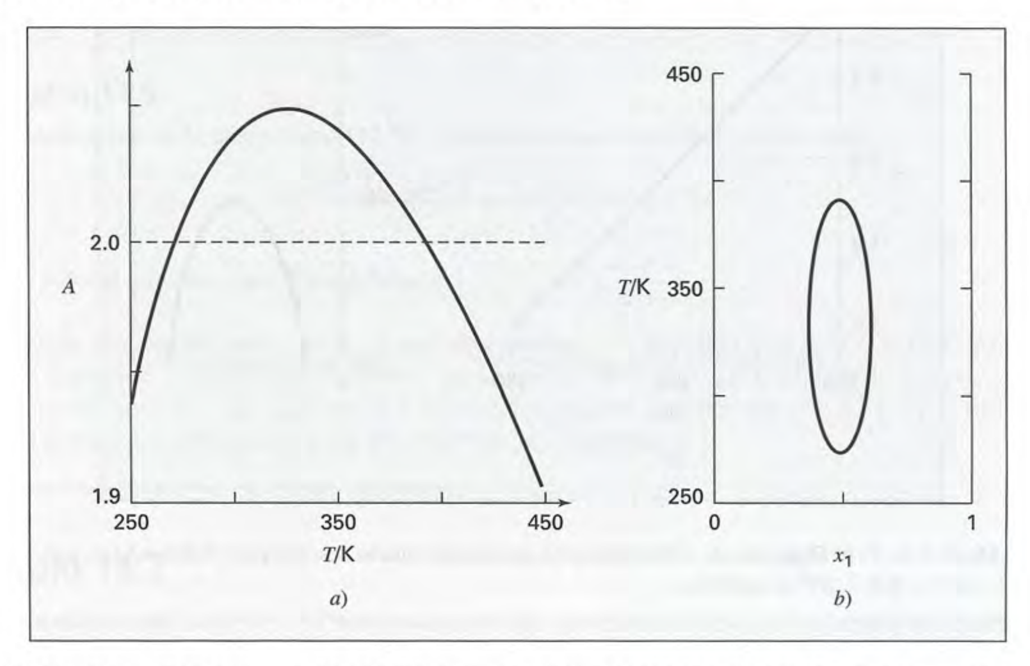


Figura 14.14: *a*) *A* vs. *T*. *b*) Diagrama de solubilidad para un sistema binario descrito por $G^E/RT = Ax_1x_2$ con $A = -975/T + 22.4 - 3 \ln T$. ($H^E$ cambia de signo.)

Como un segundo caso, se establece

$$A = \frac{-540}{T} + 21.1 - 3 \ln T$$

En este caso, la ecuación (*I*) presenta sólo *una* raíz en el intervalo de temperatura de 250 a 450 K. Ésta es una TSCS, $T_S = 346.0$ K, puesto que la ecuación (*G*) produce H^E positivas a tal temperatura. Los valores de *A* y la curva de solubilidad correspondiente se dan en la figura 14.15.

Finalmente, se establece

$$A = \frac{-1\,500}{T} + 23.9 - 3 \ln T$$

Este caso es similar al segundo, ya que sólo una *T* (339.7 K) resuelve la ecuación (*I*) para el intervalo de temperatura que se considera. Sin embargo, ésta es una TSCI, puesto que ahora H^E es negativa. Los valores de *A* y la curva de solubilidad se muestran en la figura 14.16.

El ejemplo 14.5 demuestra de manera "forzada" que el ELL no es predecible por medio de la expresión $G^E / RT = Ax_1x_2$ para valores de $A < 2$. Si el objetivo es tan sólo determinar en qué condiciones puede suceder el ELL, sin encontrar las composiciones de las fases coexistentes, se pueden invocar en su lugar los criterios de estabilidad de la sección 14.3 y determinar bajo qué condiciones se satisfacen.

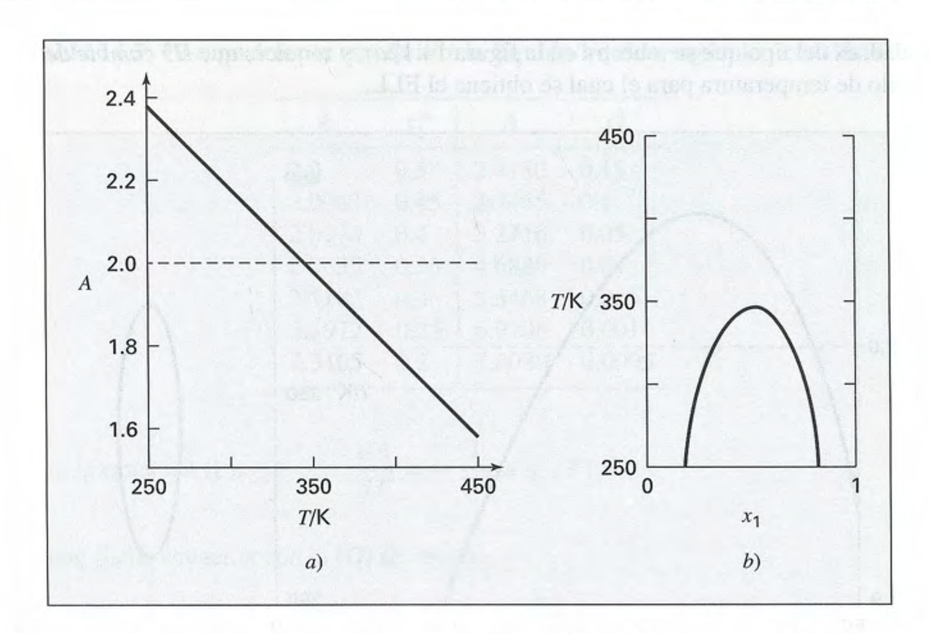


Figura 14.15: *a*) *A* vs. *T*. *b*) Diagrama de solubilidad para un sistema binario descrito por $G^E/RT = Ax_1x_2$ con $A = -540/T + 21.1 - 3 \ln T$. ($H^E$ es positiva.)

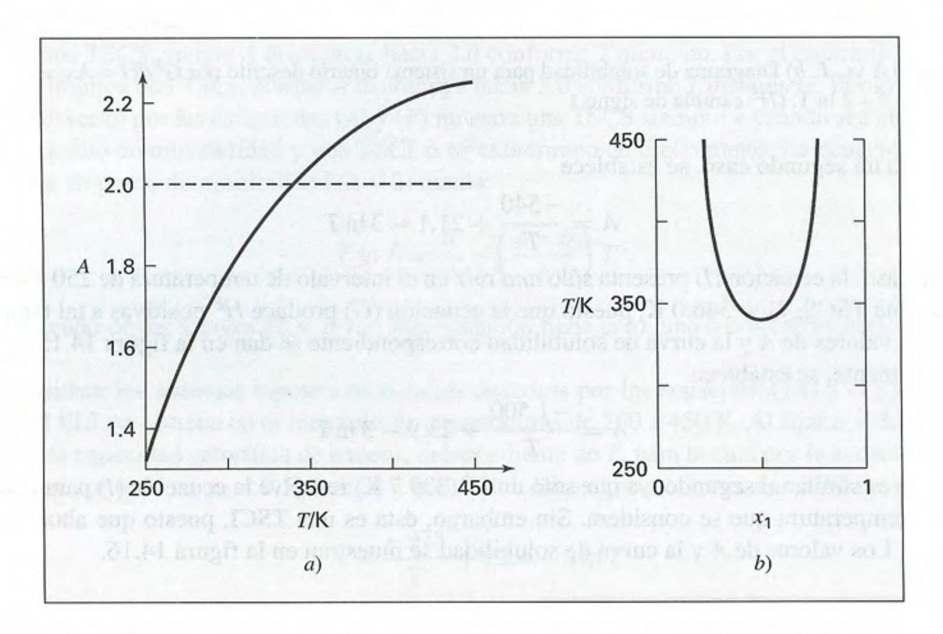


Figura 14.16: *a*) *A* vs. *T*. *b*) Diagrama de solubilidad para un sistema binario descrito por $G^E/RT = Ax_1x_2$ con $A = -1\,500/T + 23.9 - 3 \ln T$. ($H^E$ es negativa.)

Ejemplo 14.6

Si $G^E/RT{=}Ax_1x_2$ para una fase líquida, muestra por análisis de estabilidad que se puede predecir ELL para $A \geq 2$.

Solución 14.6

La aplicación de la desigualdad (14.70) requiere de la evaluación de la derivada:

$$\frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} = \frac{d^2(Ax_1x_2)}{dx_1^2} = -2A$$

Por esto, el requisito para la estabilidad es: $\quad 2A < \dfrac{1}{x_1x_2}$

El valor mínimo del lado derecho de esta desigualdad es 4, obtenido para $x_1 = x_2 = 1\,/\,2$; así que $A < 2$ produce la estabilidad de mezclas de fase única en el intervalo completo de composición. De forma inversa, si $A > 2$, en tal caso las mezclas binarias descritas por $G^E\,/\,RT = Ax_1x_2$ forman dos fases líquidas en alguna parte del intervalo de composición.

Ejemplo 14.7

Algunas expresiones para $G^E/\,RT$ son incapaces de representar el ELL. Un ejemplo es la ecuación de Wilson:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) - x_2\ln(x_2 + x_1\Lambda_{21}) \tag{12.18}$$

Demuestre que los criterios de estabilidad se satisfacen para todos los valores de Λ_{12}, Λ_{21} y x_i.

Solución 14.7

Una forma equivalente de la desigualdad (14.71) para la especie 1 es:

$$\frac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} > 0 \tag{A}$$

Para la ecuación de Wilson, ln γ_1 se da a través de la ecuación (12.19*a*). Añadiendo ln x_1 a ambos lados de dicha ecuación se obtiene:

$$\ln(x_1\gamma_1) = -\ln\left(1 + \frac{x_2}{x_1}\Lambda_{12}\right) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}}\right)$$

a partir de la cual: $\quad \dfrac{d\ln(x_1\gamma_1)}{dx_1} = \dfrac{x_2\Lambda_{12}^2}{x_1(x_1 + x_2\Lambda_{12})^2} + \dfrac{\Lambda_{21}^2}{(x_2 + x_1\Lambda_{21})^2}$

Todas las cantidades en el lado derecho de esta ecuación son positivas y, en consecuencia, la ecuación (A) se satisface para todas las x_1 y para todas las Λ_{12} y Λ_{21}, diferentes de cero.[16] Así, la desigualdad (14.71) siempre se satisface, y el ELL no se puede representar por la ecuación de Wilson.

---

[16] Ambas Λ_{12} y Λ_{21} son positivas definidas, ya que $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 0$ produce valores infinitos para γ_1^∞ y γ_2^∞.

14.5 EQUILIBRIO VAPOR/LÍQUIDO/LÍQUIDO (EVLL)

Como se observa en la sección 14.4, las curvas binodales que representan el ELL pueden cruzar la curva del punto de burbuja del EVL, lo cual ocasiona el fenómeno del equilibrio vapor/líquido/líquido (EVLL). Un sistema binario de dos fases líquidas y una fase vapor en equilibrio tiene (por la regla de la fase) únicamente un grado de libertad. Por lo tanto, para una presión determinada, la temperatura y las composiciones de las tres fases son fijas. En un diagrama de temperatura/composición, los puntos que representan los estados de las tres fases en equilibrio yacen en una línea horizontal a T^*. En la figura 14.17, los puntos C y D representan las dos fases líquidas, en tanto que el punto E a la fase vapor. Al agregar más de cualquier especie a un sistema cuya composición global se localiza entre los puntos C y D, y si se mantiene la presión del equilibrio de las tres fases, la regla de la fase requiere que no cambien la temperatura y las composiciones de las fases. Sin embargo, las cantidades relativas de las fases se ajustan entre ellas mismas para reflejar el cambio en la composición global del sistema.

A temperaturas superiores a T^* en la figura 14.17, el sistema puede estar en una sola fase líquida, dos fases (líquida y vapor) o una sola fase vapor, dependiendo de la composición global. En la región α el sistema es un líquido único, rico en especie 2; en la región β es un líquido único, rico en especie 1. Por su parte, en la región α-V, el líquido y el vapor se hallan en equilibrio. Los estados de las fases individuales corresponden a las líneas AC y AE. En la región β-V, las fases líquida y vapor, descritas por las líneas BD y BE, también existen en equilibrio. Finalmente, en la región designada por V, el sistema es una fase vapor única. Abajo de la temperatura de tres fases T^*, el sistema es por completo líquido, con las características descritas en la sección 14.4; ésta es la región de ELL.

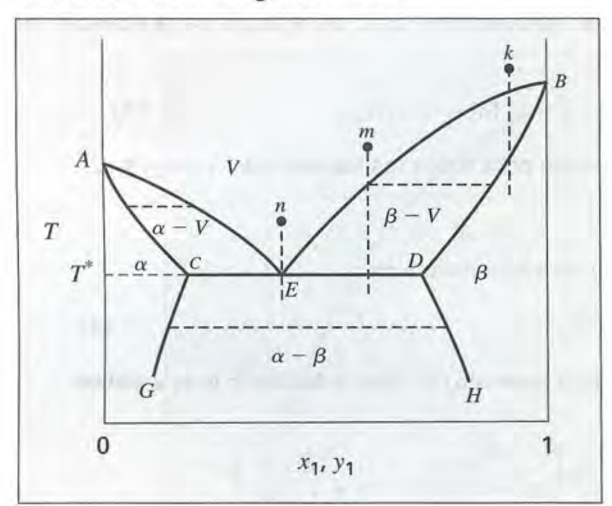


Figura 14.17: Diagrama T-x-y a P constante para un sistema binario en EVLL.

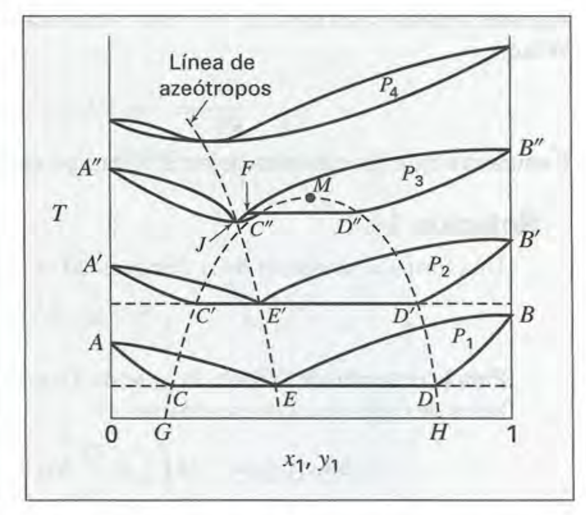


Figura 14.18: Diagrama T-x-y para varias presiones.

Cuando un vapor se enfría a presión constante, sigue una trayectoria representada en la figura 14.17 por una línea vertical; se muestran varias de estas líneas. Si se inicia en un punto k, el vapor alcanza primero su punto de rocío en la línea BE y en seguida su punto de burbuja en la línea BD, donde la condensación en una sola fase líquida β ya es completa. Es el mismo proceso que ocurre cuando las especies son completamente miscibles. Si se inicia en el punto n, no sucede condensación del vapor hasta que se alcanza la temperatura T^*. En tal caso sucede la condensación completa a esta temperatura, produciendo las dos fases líquidas repre-

sentadas por los puntos *C* y *D*. Cuando se inicia en un punto intermedio *m*, el proceso es una combinación de los dos casos apenas descritos. Después de que se logra el punto de rocío, el vapor, trazando una trayectoria a lo largo de la línea *BE*, está en equilibrio con un líquido que traza una trayectoria a lo largo de la línea *BD*. Sin embargo, a la temperatura T^* la fase vapor se halla en el punto *E*. Por lo tanto, toda la condensación restante sucede a esta temperatura, produciendo los dos líquidos de los puntos *C* y *D*.

La figura 14.17 se dibuja para una sola presión constante; las composiciones de las fases en equilibrio y, en consecuencia, las posiciones de las líneas, cambian con la presión, aunque la naturaleza general del diagrama es la misma sobre un intervalo de presiones. Para la mayor parte de los sistemas, las especies serán más solubles entre sí conforme la temperatura aumenta, como indican las líneas *CG* y *DH* de la figura 14.17. Si este diagrama se traza para presiones sucesivamente mayores, las correspondientes temperaturas de las tres fases en equilibrio aumentan, y las líneas *CG* y *DH* se extienden más y más hasta que se juntan en el punto líquido/líquido de miscibilidad *M*, como muestra la figura 14.18.

A medida que aumenta la presión, la línea *CD* es cada vez más corta (como se indica por las líneas $C'D'$ y $C''D''$ en la figura 14.18), hasta que en el punto *M* queda con una longitud diferencial. Para presiones aun superiores (P_4) la temperatura supera a la temperatura de solución crítica, y queda una fase líquida única. Por lo tanto, el diagrama presenta el EVL de las dos fases, y tiene la forma de la figura 10.9*d*), en donde se observa un azeótropo de ebullición mínima.

Para un intervalo de presiones intermedias, la fase vapor en equilibrio con las dos fases líquidas tiene una composición que no se halla entre las composiciones de los dos líquidos. Esto se ilustra en la figura 14.18 por medio de las curvas para P_3, que terminan en A'' y B''. El vapor en equilibrio con los dos líquidos en C'' y D'' se ubica en el punto *F.* Además, el sistema muestra un azeótropo, como se indica en el punto *J*.

No todos los sistemas se comportan como se describe en los párrafos anteriores. Algunas veces, la temperatura de solución crítica superior nunca se alcanza, ya que primero se logra una temperatura crítica de vapor/líquido. En otros casos, las solubilidades del líquido disminuyen al aumentar la temperatura. En este caso, existe una temperatura de solución crítica inferior, a no ser que aparezcan primero las fases sólidas. Hay también sistemas que presentan temperaturas de solución crítica tanto superior como inferior.[17]

La figura 14.19 es el diagrama de fase trazado a *T constante* correspondiente al diagrama a *P* constante de la figura 14.17. En aquel, se identifica la presión de equilibrio de las tres fases como P^*, la composición del vapor de equilibrio de las tres fases como y_1^*, y las composiciones de las dos fases líquidas que contribuyen al estado de equilibrio vapor/líquido/líquido como x_1^α y x_1^β. Las fronteras de fase que separan las tres regiones de fase líquida son casi verticales, ya que la presión tiene sólo una débil influencia en las solubilidades de los líquidos.

Las composiciones de las fases vapor y líquida en equilibrio para sistemas parcialmente miscibles se calculan de la misma manera que para sistemas miscibles. En las regiones donde un único líquido se halla en equilibrio con su vapor, la naturaleza general de la figura 14.19 no es diferente en esencia a la figura 10.8*d*). Ya que la miscibilidad reducida involucra un comportamiento altamente no ideal, se excluye cualquier suposición general sobre la idealidad de la fase líquida. Incluso una combinación de la ley de Henry, válida para una especie a dilución infinita, y la ley de Raoult, válida para una especie conforme se aproxima a la pureza, no es muy útil, ya que cada una se aproxima al comportamiento real únicamente para un muy reducido intervalo de composición. Por esto, G^E es grande y su dependencia con la composición a menudo no es representada adecuadamente por ecuaciones simples. A pesar de eso, las ecuaciones NRTL y UNIQUAC, y el método UNIFAC (apéndice H) proporcionan correlaciones adecuadas para los coeficientes de actividad.

[17] Para un análisis amplio del comportamiento de fase fluida binaria, vea J. S. Rowlinson y F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, 3a. ed., Butterworth Scientific, Londres, 1982.

Figura 14.19: Diagrama P-x-y a T constante para dos líquidos parcialmente miscibles.

Ejemplo 14.8

Se han reportado mediciones cuidadosas del equilibrio para el sistema dietil éter(l)/agua(2) a 35°C.[18] Analice la correlación y el comportamiento de la información de equilibrio de fase para este sistema.

Solución 14.8

El comportamiento P-x-y de este sistema se aprecia en la figura 14.20, donde es aparente la rápida elevación en la presión al aumentar la concentración de éter en fase líquida en la región de éter diluido. La presión de tres fases, $P^* = 104.6$ kPa, se alcanza a una fracción mol de éter de tan sólo 0.0117. En este caso, y_1 también aumenta muy rápidamente hacia su valor de tres fases de $y_1{}^* = 0.946$. Por otra parte, en la región de agua diluida, las relaciones de cambio son bastante pequeñas, como se indica en una escala extendida en la figura 14.20*b*).

Las curvas en la figura 14.20 proporcionan una excelente correlación de la información de EVL. Dichas curvas resultan de los cálculos de *BUBL P* realizados como se señala en la figura 14.1. La energía de Gibbs de exceso y los coeficientes de actividad se expresan en este caso como funciones de la composición de la fase líquida a través de una ecuación de Margules modificada de 4 parámetros [véase ecuaciones (12.9) y (12.10)]:

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - Q$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1 - Q - x_1 \frac{dQ}{dx_1} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2 - Q + x_2 \frac{dQ}{dx_1} \right]$$

[18] M. A. Villamañán, A. J. Allawi y H. C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 29, pp. 431-435, 1984.

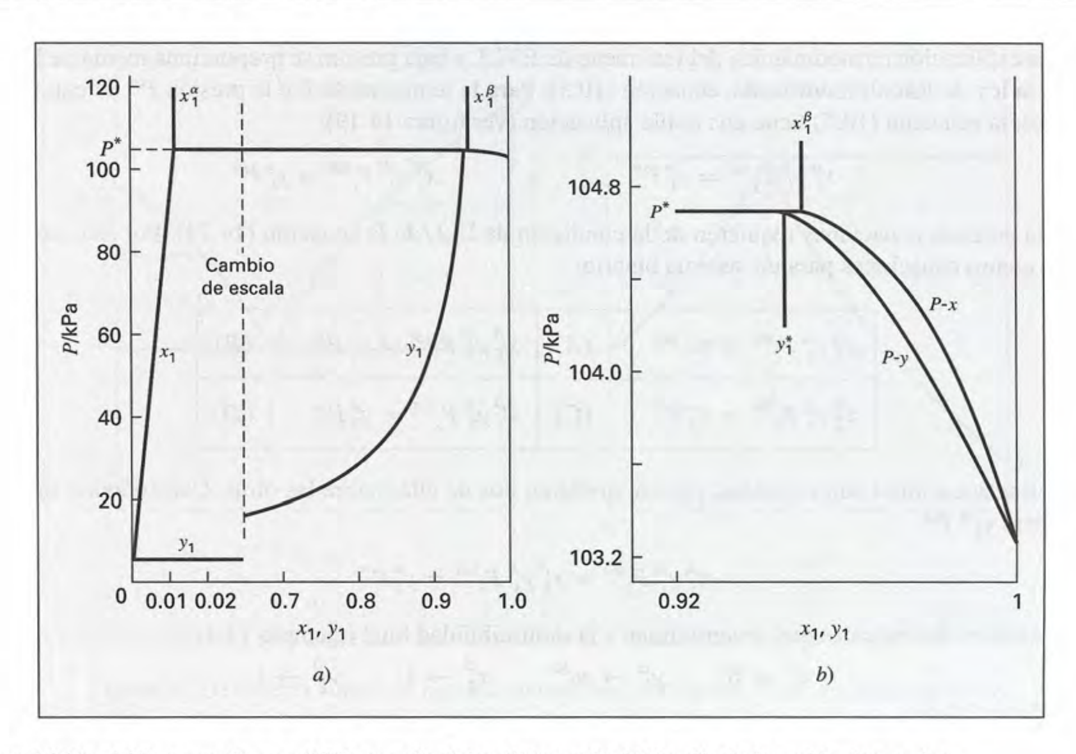


Figura 14.20: *a*) Diagrama *P-x-y* a 35°C para dietil éter(1)/agua(2); *b*) Detalle de la región rica en éter.

$$Q = \frac{\alpha_{12}x_1\alpha_{21}x_2}{\alpha_{12}x_1 + \alpha_{21}x_2} \qquad \frac{dQ}{dx_1} = \frac{\alpha_{12}\alpha_{21}(\alpha_{21}x_2^2 - \alpha_{12}x_1^2)}{(\alpha_{12}x_1 + \alpha_{21}x_2)^2}$$

$$A_{21} = 3.35629 \qquad A_{12} = 4.62424 \qquad \alpha_{12} = 3.78608 \qquad \alpha_{21} = 1.81775$$

Los cálculos de *BUBL P* también requieren valores de Φ_1 y Φ_2, que resultan de las ecuaciones (14.7) con los siguientes coeficientes viriales:

$$B_{11} = -996 \qquad B_{22} = -1245 \qquad B_{12} = -567 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Además, las presiones de vapor de las especies puras a 35°C son:

$$P_1^{\text{sat}} = 103.264 \qquad P_2^{\text{sat}} = 5.633 \text{ kPa}$$

El alto grado de no idealidad de la fase líquida se indica a través de los valores de los coeficientes de actividad de las especies diluidas, cuyo intervalo para el dietil éter es desde $\gamma_1 = 81.8$ en $x_1^\alpha = 0.0117$ hasta $\gamma_1^\infty = 101.9$ en $x_1 = 0$, y para el agua desde $\gamma_2 = 19.8$ en $x_1^\beta = 0.9500$ hasta $\gamma_2^\infty = 28.7$ en $x_1 = 1$.

La explicación termodinámica del fenómeno de EVLL a baja presión se proporciona mediante la expresión de la ley de Raoult modificada, ecuación (10.5). Para la temperatura T y la presión P^* de equilibrio de tres fases, la ecuación (10.5) tiene una doble aplicación (ver figura 14.19):

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha P_i^{\text{sat}} = y_i^* P^* \qquad \text{y} \qquad x_i^\beta \gamma_i^\beta P_i^{\text{sat}} = y_i^* P^*$$

Implícita en estas ecuaciones requieren de la condición de ELL de la ecuación (14.74). Por esto, se pueden escribir cuatro ecuaciones para un sistema binario:

$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^*$ (A)	$x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^*$ (B)
$x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} = y_2^* P^*$ (C)	$x_2^\beta \gamma_2^\beta P_2^{\text{sat}} = y_2^* P^*$ (D)

Todas estas ecuaciones son correctas, pero se prefieren dos de ellas sobre las otras. Considérense las expresiones para $y_1{}^* P^*$:

$$x_1^\alpha \gamma_1^\alpha P_1^{\text{sat}} = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^*$$

Para el caso de dos especies que se aproximan a la inmiscibilidad total (ejemplo 14.4),

$$x_1^\alpha \to 0 \qquad \gamma_1^\alpha \to \gamma_1^\infty \qquad x_1^\beta \to 1 \qquad \gamma_1^\beta \to 1$$

En estos términos,

$$(0)(\gamma_1^\infty) P_1^{\text{sat}} = P_1^{\text{sat}} = y_1^* P^*$$

Esta ecuación implica que $\gamma_1^\infty \to \infty$; una deducción similar muestra que $\gamma_2^\infty \to \infty$. De esta manera, las ecuaciones (B) y (C), que no incluyen a γ_1^α ni a γ_2^β, se eligen por ser las expresiones más útiles, y se pueden sumar ambas para proporcionar la presión de tres fases:

$$P^* = x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}} + x_2^\alpha \gamma_2^\alpha P_2^{\text{sat}} \tag{14.79}$$

Además, la composición del vapor de tres fases está dada por la ecuación (B):

$$y_1^* = \frac{x_1^\beta \gamma_1^\beta P_1^{\text{sat}}}{P^*} \tag{14.80}$$

Para el sistema dietil éter(1)/agua(2) a 35°C (ejemplo 14.8), la correlación para G^E / RT proporciona los valores:

$$\gamma_1^\beta = 1.0095 \qquad \gamma_2^\alpha = 1.0013$$

Lo anterior permite calcular P^* y $y_1{}^*$ a través de las ecuaciones (14.79) y (14.80):

$$P^* = (0.9500)(1.0095)(103.264) + (0.9883)(1.0013)(5.633) = 104.6 \text{ kPa}$$

y

$$y_1^* = \frac{(0.9500)(1.0095)(103.264)}{104.6} = 0.946$$

A pesar de que no existen dos líquidos que sean totalmente inmiscibles, esta condición es tan cercana a la realidad en algunos casos que la hipótesis de inmiscibilidad completa no conduce a un error apreciable. Las características de fase de un sistema inmiscible se ilustran a través del diagrama de temperatura/composición de la figura 14.21*a*), el cual es un caso especial de la figura 14.17 en donde la fase α es la especie pura 2 y la

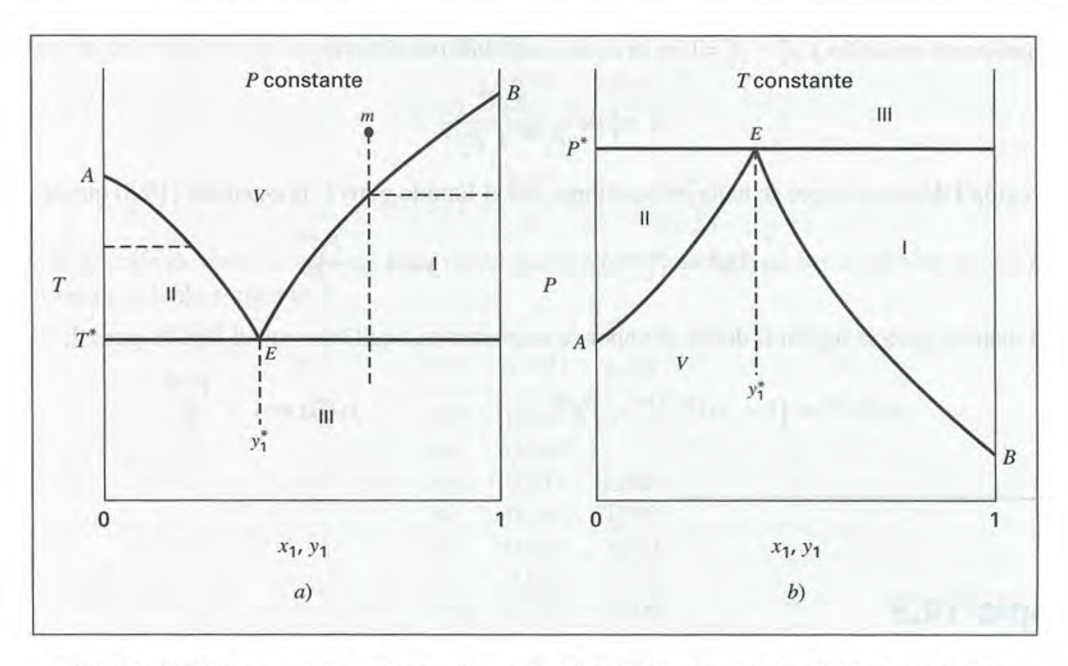


Figura 14.21: Sistema binario de líquidos inmiscibles. *a*) Diagrama *T-x-y*; *b*) Diagrama *P-x-y*.

fase β es la especie pura 1. De esta manera, las líneas *ACG* y *BDH* de la figura 14.17 se convierten en líneas verticales en la figura 14.21*a*) para $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$.

En la región I, las fases vapor con composiciones representadas por la línea *BE* se encuentran en equilibrio con el líquido puro 1. De manera similar, en la región II las fases vapor cuyas composiciones se encuentran a lo largo de la línea *AE* se encuentran en equilibrio con el líquido puro 2. Existe equilibrio líquido/líquido en la región III, donde las dos fases son los líquidos puros 1 y 2. Si se enfría una mezcla de vapor a partir del punto *m*, la trayectoria de composición constante se representa por la línea vertical que se aprecia en la figura. En el punto de rocío, donde esta línea cruza la línea *BE*, el líquido puro 1 comienza a condensarse. Una mayor reducción de la temperatura hacia T^* origina condensación continua del líquido puro 1; la composición de la fase vapor avanza a lo largo de la línea *BE* hasta alcanzar el punto *E*. En este caso, el vapor restante se condensa a la temperatura T^*, lo que produce dos fases líquidas, una para la especie pura 1 y otra para la especie pura 2. Un proceso parecido, realizado hacia la izquierda del punto *E*, es el mismo, salvo que el líquido puro 2 se condensa desde un inicio. El diagrama de fase a temperatura constante para un sistema inmiscible se representa en la figura 14.21*b*).

Los cálculos numéricos para sistemas inmiscibles son particularmente simples, a causa de las siguientes igualdades:

$$x_2^\alpha = 1 \qquad \gamma_2^\alpha = 1 \qquad x_1^\beta = 1 \qquad \gamma_1^\beta = 1$$

Debido a eso, la presión P^* de equilibrio de tres fases según la ecuación (14.79) es:

$$P^* = P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}$$

Sustituyendo esta ecuación y $x_1^\beta = \gamma_1^\beta = 1$ en la ecuación (14.80) se obtiene:

$$y_1^* = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}}$$

Para la región I donde el vapor se halla en equilibrio con el líquido puro 1, la ecuación (10.5) queda:

$$y_1(\text{I})P = P_1^{\text{sat}} \qquad \text{o} \qquad y_1(\text{I}) = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P}$$

De igual manera, para la región II donde el vapor se encuentra en equilibrio con el líquido puro 2,

$$y_2(\text{II})P = [1 - y_1(\text{II})]P = P_2^{\text{sat}} \qquad \text{o} \qquad y_1(\text{II}) = 1 - \frac{P_2^{\text{sat}}}{P}$$

Ejemplo 14.9

Preparar una tabla de la información de temperatura/composición para el sistema benceno(l)/agua(2) a una presión de 101.33 kPa(1 atm) a partir de la información de presión de vapor de la tabla que acompaña a este ejemplo.

Solución 14.9

Suponiendo que el benceno y el agua son totalmente inmiscibles como líquidos, se estima la temperatura de equilibrio de tres fases t^* como:

$$P(t^*) = P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}} = 101.33 \text{ kPa}$$

$t/°\text{C}$	$P_1^{\text{sat}}/\text{kPa}$	$P_2^{\text{sat}}/\text{kPa}$	$P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}$
60	52.22	19.92	72.14
70	73.47	31.16	104.63
75	86.40	38.55	124.95
80	101.05	47.36	148.41
80.1	101.33	47.56	148.89
90	136.14	70.11	206.25
100.0	180.04	101.33	281.37

La última columna de la tabla de presiones de vapor anterior muestra que t^* se encuentra entre 60 y 70°C, y por interpolación se obtiene $t^* = 69.0$°C. A esta temperatura, de nuevo por interpolación: $P_1^{\text{sat}}(t^*) = 71.31$ kPa. Así que,

$$y_1^* = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}}} = \frac{71.31}{101.33} = 0.704$$

Para las dos regiones de equilibrio vapor/líquido,

$$y_1(\mathrm{I}) = \frac{P_1^{\mathrm{sat}}}{P} = \frac{P_1^{\mathrm{sat}}}{101.33}$$

y

$$y_1(\mathrm{II}) = 1 - \frac{P_2^{\mathrm{sat}}}{P} = 1 - \frac{P_2^{\mathrm{sat}}}{101.33}$$

La aplicación de estas ecuaciones para varias temperaturas proporciona los resultados que se resumen en la tabla siguiente.

t/°C	y_1(II)	y_1(I)
100.0	0.000	...
90	0.308	...
80.1	0.531	1.000
80	0.533	0.997
75	0.620	0.853
70	0.693	0.725
69.0	0.704	0.704

14.6 EQUILIBRIO SÓLIDO/LÍQUIDO (ESL)

El comportamiento de fase que incluye los estados sólido y líquido es la base para los procesos de separación (por ejemplo, cristalización) en ingeniería química y de materiales. En realidad, se observa una amplia variedad de comportamientos de fase binaria para sistemas que muestran equilibrio sólido/sólido, sólido/líquido y sólido/sólido/líquido. En este caso, se desarrolla una formulación rigurosa del equilibrio sólido/líquido (ESL), y se presenta como aplicación el análisis de dos tipos de comportamiento límite. Se pueden encontrar tratamientos amplios en otros textos.[19]

La base para representar al ESL es:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^s \qquad \text{(todas las } i\text{)}$$

donde se sobreentiende la uniformidad de T y P. Al igual que en el ELL, cada $\hat{f}_1$ se elimina en favor de un coeficiente de actividad. Así,

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \qquad \text{(todas las } i\text{)}$$

donde x_i y z_i son, respectivamente, las fracciones mol de la especie i en las soluciones líquida y sólida. En forma equivalente,

$$x_i \gamma_i^l = z_i \gamma_i^s \psi_i \qquad \text{(todas las } i\text{)} \tag{14.81}$$

[19] Vea, por ejemplo, R. T. DeHoff, *Thermodynamics in Materials Science*, capítulos 9 y 10, McGraw-Hill, Nueva York, 1993. Una compilación de datos la dan H. Knapp, M. Teller y R. Langhorst, *Solid-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. VIII, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1987.

donde
$$\psi_i \equiv f_i^s / f_i^l \tag{14.82}$$

El lado derecho de esta ecuación, que define a ψ_i como la relación de fugacidades a la T y P del sistema, es posible escribirse en forma extendida:

$$\frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T, P)} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^s(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)}$$

donde T_{m_i} representa la temperatura de fusión ("punto de congelación") de la especie pura i, es decir, la temperatura a la cual la especie pura alcanza el ESL. De ese modo, la segunda relación del lado derecho es la *unidad*, ya que $f_i^l = f_i^s$ en el punto de fusión de la especie pura i. Por lo tanto,

$$\psi_i = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^s(T_{m_i}, P)} \cdot \frac{f_i^l(T_{m_i}, P)}{f_i^l(T, P)} \tag{14.83}$$

De acuerdo con la ecuación (14.83), el cálculo de ψ_i requiere de expresiones para el efecto de la temperatura sobre la fugacidad. Mediante la ecuación (11.33), con $\phi_i = f_i / P$,

$$\ln \frac{f_i}{P} = \frac{G_i^R}{RT} \qquad\qquad \ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P$$

de donde,
$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial (G_i^R / RT)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H_i^R}{RT^2}$$

donde la segunda igualdad es resultado de la ecuación (11.58). Integrando esta ecuación para una *fase* desde T_{m_i} hasta T se obtiene:

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T_{m_i}, P)} = \exp \int_{T_{m_i}}^{T} -\frac{H_i^R}{RT^2} dT \tag{14.84}$$

La ecuación (14.84) se aplica por separado a las fases sólida y líquida. Las expresiones que resultan se sustituyen en la ecuación (14.83), la cual en tal caso se reduce por la identidad:

$$-(H_i^{R,s} - H_i^{R,l}) = -[(H_i^s - H_i^{ig}) - (H_i^l - H_i^{ig})] = H_i^l - H_i^s$$

Esto produce la expresión exacta:

$$\psi_i = \exp \int_{T_{m_i}}^{T} \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT \tag{14.85}$$

La evaluación de la integral se realiza como sigue:

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T} C_{P_i}\, dT$$

y
$$C_{P_i}(T) = C_{P_i}(T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T} \left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT$$

Por lo tanto, para una *fase*,

$$H_i(T) = H_i(T_{m_i}) + C_{P_i}(T_{m_i})(T - T_{m_i}) + \int_{T_{m_i}}^{T} \int_{T_{m_i}}^{T} \left(\frac{\partial C_{P_i}}{\partial T}\right)_P dT\, dT \tag{14.86}$$

Al aplicar en forma separada la ecuación (14.86) a las fases sólida y líquida, y realizar después la integración requerida por la ecuación (14.85) se obtiene:

$$\int_{T_{m_i}}^{T} \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} dT = \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}} \left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right) + \frac{\Delta C_{P_i}^{sl}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_{m_i}} - \left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right)\right] + I \tag{14.87}$$

donde la integral I se define como sigue:

$$I \equiv \int_{T_{m_i}}^{T} \frac{1}{RT^2} \int_{T_{m_i}}^{T} \int_{T_{m_i}}^{T} \left[\frac{\partial (C_{P_i}^l - C_{P_i}^s)}{\partial T}\right]_P dT\, dT\, dT$$

En la ecuación (14.87), ΔH_i^{sl} es el cambio de entalpía de la fusión ("calor de fusión") y $\Delta C_{P_i}^{sl}$ es el cambio de la capacidad calorífica de la fusión. Ambas cantidades se calculan a la temperatura de fusión T_{m_i}.

Las ecuaciones (14.81), (14.85) y (14.87) proporcionan una base formal para la resolución de problemas en equilibrios sólido/líquido. El rigor absoluto de la ecuación (14.87) rara vez se mantiene. Para propósitos de desarrollo, la presión ha sido manejada como una variable termodinámica. Sin embargo, su efecto rara vez se incluye en las aplicaciones técnicas. La triple integral representada por I es una contribución de segundo orden, y normalmente se ignora. El cambio de la capacidad calorífica de fusión puede ser importante, pero no siempre está disponible; por otra parte, la inclusión del término que involucra a ΔC_{Pi}^{sl} aporta poco para una interpretación cualitativa del ESL. Con las suposiciones de que I y ΔC_{Pi}^{sl} son despreciables, las ecuaciones (14.85) y (14.87) combinadas llevan a:

$$\psi_i = \exp \frac{\Delta H_i^{sl}}{RT_{m_i}} \left(\frac{T - T_{m_i}}{T}\right) \tag{14.88}$$

Con ψ_i conocida por la ecuación (14.88), todo lo que se requiere para formular un problema de ESL es un conjunto de enunciados respecto de cómo dependen los coeficientes de actividad γ_i^l y γ_i^s de la temperatura y de la composición. En el caso general, se requiere de expresiones algebraicas para G^E (composición, T) para ambas soluciones, líquida y sólida. Considérense dos casos especiales límite:

I. Suponga comportamiento de solución ideal para ambas fases, es decir, $\gamma_i^l = 1$ y $\gamma_i^s = 1$ para todas las T y las composiciones.

II. Suponga comportamiento de solución ideal para la fase líquida ($\gamma_i^l = 1$) y completa inmiscibilidad para todas las especies en el estado sólido (es decir, $z_i \gamma_i^s = 1$).

Estas dos situaciones, limitadas a sistemas binarios, se estudian a continuación.

Caso I

Las dos ecuaciones de equilibrio que resultan de la ecuación (14.81) son:

$x_1 = z_1\psi_1 \qquad (14.89a)$	$x_2 = z_2\psi_2 \qquad (14.89b)$

donde ψ_1 y ψ_2 se dan por medio de la ecuación (14.88) con $i = 1, 2$. Puesto que $x_2 = 1 - x_1$ y $z_2 = 1 - z_1$, las ecuaciones (14.89) se pueden resolver para dar x_1 y z_1 como funciones explícitas de los ψ_i y, así, de T:

$x_1 = \dfrac{\psi_1(1-\psi_2)}{\psi_1 - \psi_2} \qquad (14.90)$	$z_1 = \dfrac{1-\psi_2}{\psi_1 - \psi_2} \qquad (14.91)$

con

$\psi_1 = \exp \dfrac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\dfrac{T - T_{m_1}}{T} \right) \qquad (14.92a)$	$\psi_2 = \exp \dfrac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\dfrac{T - T_{m_2}}{T} \right) \qquad (14.92b)$

Al inspeccionar estos resultados, se verifica que $x_i = z_i = 1$ para $T = T_{m_i}$. Por otra parte, el análisis muestra que tanto x_i como z_i varían monótonamente con T. Por lo tanto, los sistemas descritos a través de las ecuaciones (14.89) muestran diagramas de ESL en forma de lente, como se muestra en la figura 14.22*a*), donde la línea superior es la curva de congelación y la inferior es la curva de fusión. La región de solución líquida se sitúa arriba de la curva de congelación y la región de solución sólida debajo de la curva de fusión. Ejemplos de sistemas que presentan diagramas de este tipo van desde el nitrógeno/monóxido de carbono a baja temperatura hasta el cobre/níquel a alta temperatura. La comparación de esta figura con la figura 10.12 sugiere que el comportamiento del caso I de ESL es análogo al de la ley de Raoult para el EVL. La comparación de las suposiciones que conducen a las ecuaciones (14.89) y (10.1) confirma la analogía. Como sucede con la ley de Raoult, la ecuación (14.89) rara vez describe el comportamiento de sistemas reales. Sin embargo, es un caso límite importante y sirve como un estándar para poder comparar el ESL observado.

Caso II

Las dos ecuaciones de equilibrio que resultan de la ecuación (14.81) son:

$x_1 = \psi_1 \qquad (14.93)$	$x_2 = \psi_2 \qquad (14.94)$

donde ψ_1 y ψ_2 se conocen mediante las ecuaciones (14.92) como funciones únicamente de la temperatura. De esta manera, x_1 y x_2 también son funciones únicamente de la temperatura, por lo que las ecuaciones (14.93) y (14.94) se pueden aplicar de manera simultánea sólo para la temperatura particular para la que $\psi_1 + \psi_2 = 1$ y, por lo tanto, $x_1 + x_2 = 1$. Ésta es la *temperatura eutéctica* T_e. De esta manera, existen tres situaciones distintas de equilibrio: una donde es aplicable la ecuación (14.93) sola, otra donde es aplicable la ecuación (14.94) sola, y el caso especial donde son aplicables juntas bajo T_e.

- Es aplicable la ecuación (14.93) sola. A partir de ella y de la ecuación (14.92*a*),

$$x_1 = \exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\frac{T - T_{m_1}}{T} \right) \tag{14.95}$$

Esta ecuación es válida sólo desde $T = T_{m_1}$, donde $x_1 = 1$, hasta $T = T_e$, donde $x_1 = x_{1e}$, la *composición eutéctica.* (Obsérvese que $x_1 = 0$ únicamente para $T = 0$.) Por lo tanto, la ecuación (14.95) es aplicable cuando una solución líquida se encuentre en equilibrio con la especie pura 1 como una fase sólida. Esta situación se representa por la región I de la figura 14.22*b*), donde las soluciones líquidas con composiciones x_1 conocidas por la línea *BE* se hallan en equilibrio con el sólido puro 1.

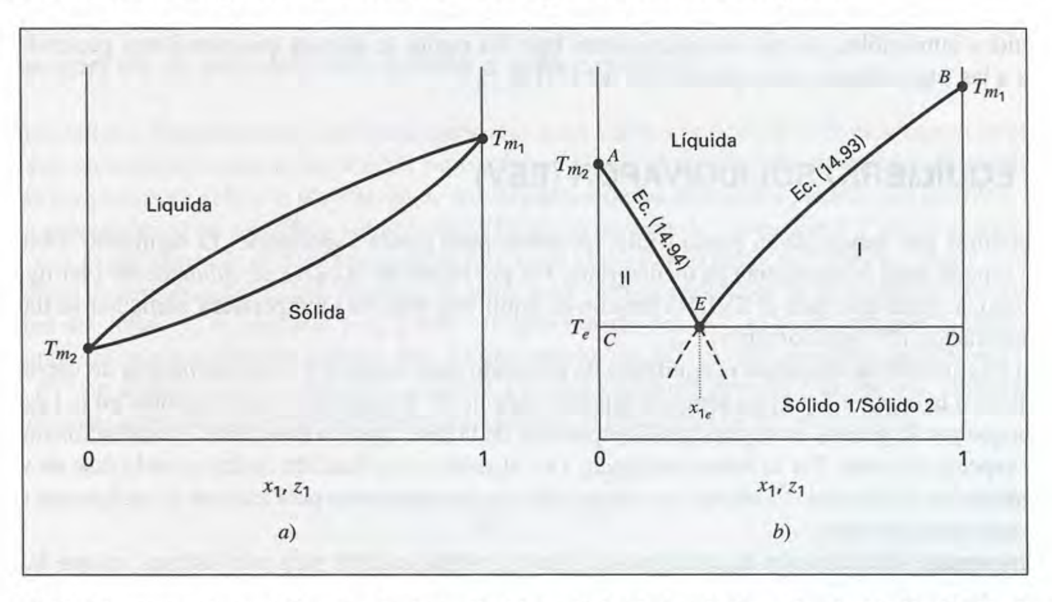


Figura 14.22: Diagramas *T-x-z*. *a*) Caso I, soluciones líquida y sólida ideales; *b*) Caso II, solución líquida ideal; sólidos inmiscibles.

- Es aplicable la ecuación (14.94) sola. A partir de ella y de la ecuación (14.92*b*), con $x_2 = 1 - x_1$:

$$x_1 = 1 - \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T - T_{m_2}}{T} \right) \tag{14.96}$$

Esta ecuación es válida sólo desde $T = T_{m_2}$, donde $x_1 = 0$, hasta $T = T_e$, donde $x_1 = x_{1_e}$, la composición eutéctica. Por lo tanto, la ecuación (14.96) es aplicable cuando una solución líquida esté en equilibrio con la especie pura 2 como una fase sólida. Esta situación se representa por la región II de la figura 14.22*b*), donde las soluciones líquidas con composiciones x_1 conocidas por la línea AE se hallan en equilibrio con el sólido puro 2.

- Las ecuaciones (14.93) y (14.94) son aplicables de manera simultánea, y se igualan ya que ambas deben dar la composición eutéctica x_{1e}. La expresión resultante,

$$\exp \frac{\Delta H_1^{sl}}{RT_{m_1}} \left(\frac{T - T_{m_1}}{T} \right) = 1 - \exp \frac{\Delta H_2^{sl}}{RT_{m_2}} \left(\frac{T - T_{m_2}}{T} \right) \tag{14.97}$$

se satisface únicamente para la temperatura $T = T_e$. La sustitución de T_e en alguna de las ecuaciones (14.95) o (14.96) conduce a la composición eutéctica. Las coordenadas T_e y x_{1e}, definen un *estado eu-*

téctico, que es un estado especial de equilibrio de tres fases, que yace a lo largo de la línea *CED* en la figura 14.22*b*), para el cual el líquido de composición x_{1e}, coexiste con el sólido puro 1 y con el sólido puro 2. El anterior es un estado de equilibrio sólido/sólido/líquido. A temperaturas menores que T_e coexisten los dos sólidos puros inmiscibles.

La figura 14.22*b*), que es el diagrama de fase para el caso II, es una analogía exacta de la figura 14.21*a*) para líquidos inmiscibles, ya que las suposiciones bajo las cuales se apoyan sus ecuaciones generadoras son análogas a las suposiciones correspondientes del EVLL.

14.7 EQUILIBRIO SÓLIDO/VAPOR (ESV)

A temperaturas por debajo de su punto triple, un sólido puro puede vaporizarse. El equilibrio sólido/vapor para una especie pura se representa en un diagrama PT por medio de la *curva de sublimación* (ver figura 3.l); en este caso, al igual que para el EVL, la presión de equilibrio para una temperatura particular se llama presión de saturación P^{sat} (sólido/vapor).

En esta sección se considera el equilibrio de un sólido puro (especie 1) con una *mezcla* de vapor binaria que contiene a la especie 1 y a una segunda especie (especie 2), la cual se supone insoluble en la fase sólida. Debido a que por lo general es el principal componente de la fase vapor, a la especie 2 convencionalmente se le llama especie *solvente*. Por lo tanto, la especie 1 es el *soluto* y su fracción molar y_1 en la fase de vapor es su *solubilidad* en el solvente. El objetivo es desarrollar un procedimiento para calcular y_1 en función de T y P para los solventes de vapor.

Únicamente una ecuación de equilibrio de fase es posible escribir para este sistema, ya que la especie 2, por suposición, no se distribuye entre las dos fases. En el sólido es la especie *pura* 1. De esta manera,

$$f_1^s = \hat{f}_1^v$$

La ecuación (11.44) para un líquido puro es apropiada en este caso, con cambios menores en la notación:

$$f_1^s = \phi_1^{\text{sat}} P_1^{\text{sat}} \exp \frac{V_1^s (P - P_1^{\text{sat}})}{RT}$$

donde P_1^{sat} es la presión de saturación sólido/vapor a la temperatura T y V_1^s es el volumen molar del sólido. Para la fase vapor, por la ecuación (11.52),

$$\hat{f}_1^v = y_1 \hat{\phi}_1 P$$

Al combinar las tres ecuaciones anteriores y resolver para y_1 se obtiene:

$$y_1 = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P} F_1 \tag{14.98}$$

donde

$$F_1 \equiv \frac{\phi_1^{\text{sat}}}{\hat{\phi}_1} \exp \frac{V_1^s (P - P_1^{\text{sat}})}{RT} \tag{14.99}$$

La función F_1 refleja las no idealidades de la fase vapor a través de ϕ_1^{sat} y $\hat{\phi}_1$, y el efecto de la presión en la fugacidad del sólido a través del factor exponencial de Poynting. Para presiones suficientemente bajas,

son despreciables ambos efectos, en cuyo caso $F_1 \approx 1$ y $y_1 \approx P_1^{sat}/P$. A presiones moderadas y altas, las no idealidades de la fase vapor resultan importantes, y para muy altas presiones, incluso el factor de Poynting no debe ignorarse. Ya que por lo general se observa que F_1 es mayor que uno, algunas veces se llama "factor de intensificación", porque de acuerdo con la ecuación (14.98) conduce a una solubilidad del sólido *mayor* que la que se obtendría en ausencia de estos efectos inducidos por la presión.

Estimación de la solubilidad sólida a alta presión

Las solubilidades a temperaturas y presiones superiores a los valores críticos del solvente tienen importantes aplicaciones para los procesos de separación supercríticos. Como ejemplos se encuentran la extracción de la cafeína de los granos de café y la separación de los asfaltenos de las fracciones pesadas del petróleo. Para un problema característico de equilibrio sólido/vapor (ESV), la presión de saturación P_1^{sat} sólido/vapor es muy pequeña y el vapor *saturado* es para fines prácticos un gas ideal. Por lo tanto, ϕ_1^{sat} para un vapor soluto puro a esta presión es cercana a la unidad. Además, excepto para valores muy bajos de la presión P del sistema, la solubilidad del sólido y_1 es pequeña y $\hat{\phi}_1$ puede ser aproximado por $\hat{\phi}_1^{\infty}$, el coeficiente de la fugacidad de la fase vapor del soluto a dilución infinita. Por último, puesto que P_1^{sat} es muy pequeño, la diferencia de presión $P - P_1^{sat}$ en el factor de Poynting es casi igual a P para cualquier presión a la que sea importante este factor. Con estas aproximaciones generalmente razonables, la ecuación (14.99) se reduce a:

$$F_1 = \frac{1}{\hat{\phi}_1^{\infty}} \exp \frac{P V_1^s}{RT} \tag{14.100}$$

una expresión adecuada para aplicaciones técnicas. En esta ecuación, P_1^{sat} y V_1^s son propiedades de especie pura, que se encuentran en manuales o se estiman a partir de una adecuada correlación. Por otra parte, la cantidad $\hat{\phi}_1^{\infty}$ se debe calcular a partir de una ecuación de estado PVT idónea para mezclas de vapor a presiones altas.

Las ecuaciones de estado cúbicas, como la de Soave/Redlich/Kwong (SRK) y la de Peng/Robinson (PR), son por lo general satisfactorias para este tipo de cálculos. La ecuación (14.50) para $\hat{\phi}_i$, desarrollada en la sección 14.2, es aplicable para este caso, pero con una ligera modificación en la regla de combinación del parámetro de interacción a_{ij} que se usa en el cálculo de $\bar{q}_i$. Por lo tanto, la ecuación (14.44) se sustituye por:

$$a_{ij} = (1 - l_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \tag{14.101}$$

El parámetro adicional de la interacción binaria l_{ij} debe encontrarse para cada par ij ($i \neq j$) a partir de la información experimental. Por convención, $l_{ij} = l_{ji}$ y $l_{ii} = l_{jj} = 0$.

El parámetro parcial $\bar{a}_i$ se halla por medio de la ecuación (14.45), con a obtenida de la ecuación (14.43):

$$\bar{a}_i = -a + 2 \sum_j y_j a_{ji}$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación (14.51) se obtiene:

$$\bar{q}_i = q \left(\frac{2 \sum_j y_j a_{ji}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \tag{14.102}$$

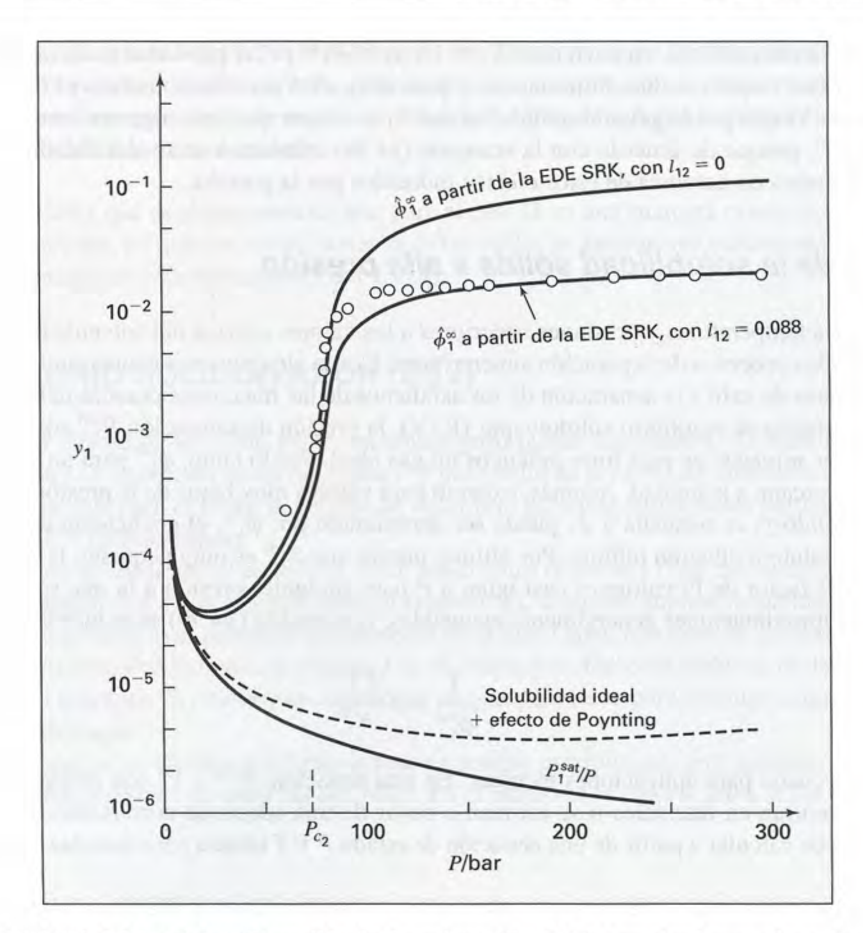


Figura 14.23: Solubilidad del naftaleno(1) en dióxido de carbono(2) a 35°C. Los círculos son datos. Las curvas se calculan a partir de las ecuaciones (14.98) y (14.100) bajo diversas suposiciones.

donde b y q son proporcionadas por las ecuaciones (14.42) y (14.41).

Para la especie 1 a dilución infinita en un sistema binario, la "mezcla" es una especie pura 2. En este caso, las ecuaciones (14.50), (14.101) y (14.102) generan una expresión para $\hat{\phi}_1^\infty$.

$$\ln \hat{\phi}_1^\infty = \frac{b_1}{b_2}(Z_2 - 1) - \ln(Z_2 - \beta_2) - q_2 \left[2(1 - l_{12}) \left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{1/2} - \frac{b_1}{b_2} \right] I_2 \qquad (14.103)$$

donde por la ecuación (6.65b),
$$I_2 = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \frac{Z_2 + \sigma\beta_2}{Z_2 + \epsilon\beta_2}$$

La ecuación (14.103) se usa junto con las ecuaciones (14.33) y (14.36), las que proporcionan valores de β_2 y Z_2 correspondientes a unas T y P particulares.

Como ejemplo, considérese el cálculo de la solubilidad del naftaleno(1) en dióxido de carbono(2) a 35°C (308.15 K) y presiones de hasta 300 bar. De manera estricta, éste no es un equilibrio sólido/*vapor*, ya

que la temperatura crítica del CO_2 es 31.1°C. Sin embargo, el desarrollo de esta sección continúa siendo válido.

La base es la ecuación (14.100), con $\hat{\phi}_1^\infty$ calculada con la ecuación (14.103) escrita para la ecuación de estado SRK. Para el naftaleno sólido a 35°C,

$$P_1^{\text{sat}} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ bar} \qquad \text{y} \qquad V_1^s = 125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Las ecuaciones (14.103) y (14.36) se reducen a las expresiones SRK asignando los valores $\sigma = 1$ y $\epsilon = 0$. El cálculo de los parámetros a_1, a_2, b_1 y b_2 requiere de valores para T_c, P_c y ω, que se encuentran en el apéndice B. De esta manera, las ecuaciones (14.31) y (14.32) dan:

$$a_1 = 7.299 \times 10^7 \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2} \qquad b_1 = 133.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$a_2 = 3.664 \times 10^6 \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2} \qquad b_2 = 29.68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Por la ecuación (14.34), $$q_2 = \frac{a_2}{b_2 RT} = 4.819$$

Con estos valores, las ecuaciones (14.103), (14.33) y (14.36) quedan:

$$\ln \hat{\phi}_1^\infty = 4.485(Z_2 - 1) - \ln(Z_2 - \beta_2) + [21.61 - 43.02(1 - l_{12})] \ln \frac{Z_2 + \beta_2}{Z_2} \qquad (A)$$

$$\beta_2 = 1.1585 \times 10^{-3} P \qquad (P/\text{bar}) \qquad (B)$$

$$Z_2 = 1 + \beta_2 - 4.819\beta_2 \frac{Z_2 - \beta_2}{Z_2(Z_2 + \beta_2)} \qquad (C)$$

Para encontrar $\hat{\phi}_1^\infty$ para l_{12} y P conocidas, primero se debe calcular β_2 por medio de la ecuación (*B*) y resolver la ecuación (*C*) para Z_2. La sustitución de estos valores en la ecuación (*A*) da $\hat{\phi}_1^\infty$. Por ejemplo, para $P = 200$ bar y $l_{12} = 0$, la ecuación (*B*) da $\beta_2 = 0.2317$ y la solución de la ecuación (*C*) produce $Z_2 = 0.4426$. Por lo tanto, por la ecuación (*A*), $\hat{\phi}_1^\infty = 4.74 \times 10^{-5}$. Este pequeño valor conduce, mediante la ecuación (14.100), a un gran factor de intensificación F_1.

Tsekhanskaya y sus colaboradores[20] reportan datos de solubilidad para el naftaleno en dióxido de carbono a 35°C y altas presiones, y se muestran como círculos en la figura 14.23. El intenso incremento de la solubilidad conforme la presión se aproxima al valor crítico (73.83 bar para CO_2) es característico de sistemas supercríticos. Se muestran, con fines comparativos, los resultados de los cálculos apoyados en las ecuaciones (14.98) y (14.100), bajo ciertas suposiciones. La curva más baja indica la "solubilidad ideal" P_1^{sat} / P, para la cual el factor de intensificación F_1 es la unidad. La curva discontinua incorpora el efecto Poynting, que es importante a presiones altas. La curva superior incluye el efecto Poynting además de $\hat{\phi}_1^\infty$, calculado de la ecuación (14.103) con constantes SRK y con $l_{12} = 0$; este resultado puramente predictivo captura las tendencias generales de la información, pero sobreestima la solubilidad a presiones altas. La *correlación* de la información requiere de un valor distinto de cero para el parámetro de interacción; el valor $l_{12} = 0.088$ produce la representación semicuantitativa que se muestra como la segunda curva desde arriba en la figura 14.23.

[20] Y. V. Tsekhanskaya, M. B. Iomtev y E. V. Mushkina, *Russian J. Phys. Chem.*, vol. 38, pp. 1173-1176, 1964.

14.8 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN DE GASES EN SÓLIDOS

El proceso por medio del cual ciertos sólidos porosos ligan un gran número de moléculas a sus superficies, se conoce como adsorción. No sólo sirve como un proceso de separación, sino también es una parte vital de los procesos de reacción catalíticos. Como proceso de separación, la adsorción se usa con más frecuencia para eliminar impurezas de baja concentración y contaminantes de corrientes fluidas; también es la base para la cromatografía. En las reacciones catalizadas en la superficie, el paso inicial es la adsorción de la especie reactiva; la etapa final es el proceso inverso, la desorción de la especie producida. Ya que las reacciones más importantes en la industria son catalíticas, la adsorción desempeña un papel fundamental en la ingeniería de reacciones.

La naturaleza de la superficie adsorbente es el factor determinante en la adsorción. La caracterización molecular de las superficies sólidas aún no se ha desarrollado por completo; sin embargo, el conocimiento actual permite una descripción provechosa a este propósito. Para ser eficaz como *adsorbente*, un sólido debe presentar una gran área superficial por unidad de masa (superior a 1 500 m^2 por gramo). Esto sólo se logra con sólidos porosos como carbón activado, sílica gel, alúminas y zeolitas, que contienen muchas cavidades o poros con diámetros tan pequeños como una fracción de nanómetro. Las superficies de dichos sólidos son necesariamente irregulares a un nivel molecular y contienen *sitios* de particular atracción para la adsorción de moléculas. Si los sitios están muy cercanos entre sí, las moléculas adsorbidas pueden interaccionar entre ellas; si están lo bastante dispersos, las moléculas adsorbidas pueden interactuar sólo con los sitios. Dependiendo de la intensidad de las fuerzas de enlace a los sitios, estas moléculas del *adsorbato* pueden ser de posición móvil o fija. Las fuerzas relativamente débiles electrostáticas, de inducción y de dispersión analizadas en la sección 16.1 favorecen la movilidad y dan como resultado la *adsorción física.* Por otra parte, las fuerzas cuasiquímicas mucho más intensas pueden actuar para fijar las moléculas a la superficie, promoviendo la *quimisorción.* Aunque la adsorción puede ser clasificada en varias maneras, la distinción acostumbrada es entre la adsorción física y la quimisorción. Fundamentada en la intensidad de las fuerzas de enlace, esta división se observa experimentalmente en las magnitudes del calor de adsorción.

En la adsorción de gases, el número de moléculas atraídas a una superficie sólida depende de las condiciones en la fase gas. Para muy bajas presiones, son adsorbidas relativamente pocas moléculas, y se cubre sólo una fracción de la superficie sólida. Conforme aumenta la presión del gas para una temperatura determinada, la cobertura de la superficie aumenta. Cuando todos los sitios se hallan ocupados, se dice que las moléculas adsorbidas forman una *monocapa.* Mayor incremento en la presión promueve la adsorción en *multicapas*. También es posible que suceda la adsorción en multicapas en una parte de una superficie porosa cuando aún hay sitios desocupados en otros lugares.

Las complejidades de las superficies sólidas y la incapacidad actual para caracterizar de manera exacta sus interacciones con moléculas adsorbidas limitan la comprensión del proceso de adsorción. Sin embargo, esto no evita el desarrollo de una descripción termodinámica exacta del equilibrio de adsorción, aplicable igualmente tanto a la adsorción física y a la quimisorción como a la adsorción en monocapas y multicapas. El esquema termodinámico es independiente de cualquier descripción *particular* teórica o empírica del comportamiento del material. No obstante, para su aplicación es esencial una descripción, y para obtener resultados con cierto significado se requiere de modelos apropiados de comportamiento.

El tratamiento termodinámico del equilibrio gas/adsorbato es en muchos aspectos análogo al del equilibrio vapor/líquido. Sin embargo, la definición de un sistema en el cual las ecuaciones termodinámicas sean aplicables presenta un problema. El campo de fuerza del adsorbente sólido influye en las propiedades de la fase gaseosa adyacente, pero su efecto decrece rápidamente con la distancia. En estos términos, las propiedades del gas cambian rápidamente en la vecindad inmediata de la superficie sólida, pero no cambian repentinamente. Existe una región de cambio la cual contiene gradientes en las propiedades del gas, pero la distancia dentro de la fase gaseosa en la que el sólido crea su influencia no se puede establecer con precisión.

A este problema se le da la vuelta por medio de un enfoque ideado por J. W. Gibbs. Pensemos que las propiedades de la fase gas se extienden sin cambios hasta la superficie sólida. En tal caso las diferencias entre las propiedades reales y las propiedades sin variación pueden atribuirse a una superficie matemática, que se trata como una fase bidimensional con sus propias propiedades termodinámicas. Lo anterior no sólo proporciona una superficie de fase exactamente definida que explique las singularidades de la región interfacial, sino que también extrae éstas de la fase gas tridimensional, de manera que ésta también se puede tratar con certeza. El sólido, a pesar de la influencia de su campo de fuerza, se supone inerte y no participa de otra forma en el equilibrio gas/adsorbato. Así, para propósitos de análisis termodinámico, el adsorbato se trata como una fase bidimensional, inherentemente un sistema *abierto* ya que está en equilibrio con la fase gas.

La relación de una propiedad fundamental para un sistema PVT abierto viene dado por la ecuación (11.2):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i \, dn_i$$

Se puede escribir una ecuación análoga para una fase bidimensional. La única diferencia es que en este caso la presión y el volumen molar no son variables apropiadas. La presión se reemplaza por la *presión de dispersión* Π, y el volumen molar por el *área molar* a:

$$d(nG) = (na)d\Pi - (nS)dT + \sum_i \mu_i \, dn_i \tag{14.104}$$

Esta ecuación se escribe sobre la base de una unidad de masa, se acostumbra un gramo o un kilogramo de adsorbente sólido. Así n es la cantidad *específica* adsorbida, es decir, el número de moles de adsorbato *por unidad de masa de adsorbente.* Además, el área A se define como el área superficial específica, es decir, el área *por unidad de masa de adsorbente*, una cantidad característica de cada adsorbente particular. El área molar, $a \equiv A/n$, es el área superficial por mol de adsorbato.

La presión de dispersión es la análoga de la presión en dos dimensiones, y tiene unidades de fuerza por unidad de longitud, semejante a la tensión superficial. Puede visualizarse como la fuerza en el plano de la superficie que debe ejercerse perpendicularmente a cada unidad de longitud de borde para mantener la superficie de disperción, es decir, para mantenerlo en equilibrio mecánico. No se puede medir experimentalmente en forma directa, y debe ser calculada, lo que complica sobremanera el tratamiento del equilibrio de la fase absorbida.

Como la presión de dispersión agrega una variable adicional, el número de grados de libertad para el equilibrio gas/adsorbato se da por una versión modificada de la regla de las fases. Para el equilibrio gas/adsorbato, $\pi = 2$; por lo tanto,

$$F = N - \pi + 3 = N - 2 + 3 = N + 1$$

De este modo para la adsorción de una especie pura,

$$F = 1 + 1 = 2$$

y las dos variables de la regla de la fase, por ejemplo, T y P o T y n, deben fijarse de manera independiente a fin de establecer un estado de equilibrio. Se puede notar que la fase sólida inerte no se considera ni como fase ni como especie.

Recordando la relación de sumabilidad para la energía de Gibbs, la cual resulta de las ecuaciones (11.8) y (11.12):

$$nG = \sum_i n_i \mu_i$$

Al derivar se obtiene:

$$d(nG) = \sum_i \mu_i \, dn_i + \sum_i n_i \, d\mu_i$$

La comparación con la ecuación (14.104) muestra:

$$(nS)dT - (na)d\Pi + \sum_i n_i \, d\mu_i = 0$$

o

$$S\,dT - a\,d\Pi + \sum_i x_i \, d\mu_i = 0$$

Ésta es la ecuación de Gibbs/Duhem para el adsorbato. Limitándola a una temperatura constante, produce la *isoterma de adsorción de Gibbs*:

$$-a\,d\Pi + \sum_i x_i \, d\mu_i = 0 \qquad (T \text{ constante}) \tag{14.105}$$

La condición de equilibrio entre el adsorbato y el gas supone la misma temperatura para las dos fases y requiere:

$$\mu_i = \mu_i^g$$

donde μ_i^g representa el potencial químico de la fase gas. Para un cambio en las condiciones de equilibrio,

$$d\mu_i = d\mu_i^g$$

Si la fase gas es un *gas ideal* (la suposición acostumbrada), en tal caso al derivar la ecuación (11.29) a temperatura constante se obtiene:

$$d\mu_i^g = RT\,d\ln y_i P$$

Cuando se combinan las dos últimas ecuaciones con la isoterma de adsorción de Gibbs resulta:

$$-\frac{a}{RT} d\Pi + d\ln P + \sum_i x_i \, d\ln y_i = 0 \qquad (T \text{ constante}) \tag{14.106}$$

donde x_i y y_i representan las fracciones molares del adsorbato y de la fase gas, respectivamente.

Adsorción de gas puro

En el estudio experimental de la adsorción de gas puro, son básicas las mediciones a temperatura constante de n, las moles de gas adsorbido, en función de P, que es la presión en la fase gas. Cada conjunto de información representa una *isoterma de adsorción* para el gas puro en un adsorbente sólido particular. La información disponible se encuentra resumida por Valenzuela y Myers.[21] La correlación de esta información requiere de una relación analítica entre n y P, y tal relación debe ser consistente con la ecuación (14.106).

[21] D. P. Valenzuela y A. L. Myers, *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.

Escrita para una especie química pura, esta ecuación queda como sigue:

$$\frac{a}{RT}d\Pi = d\ln P \qquad (T\ \text{constante}) \tag{14.107}$$

El análogo al factor de compresibilidad para un adsorbato se define por la ecuación:

$$z \equiv \frac{\Pi a}{RT} \tag{14.108}$$

Derivando a T constante se tiene:

$$dz = \frac{\Pi}{RT}da + \frac{a}{RT}d\Pi$$

Al sustituir el último término por la ecuación (14.107) y sustituir Π / RT por z / a, de acuerdo con la ecuación (14.108), resulta:

$$-d\ln P = z\frac{da}{a} - dz$$

Sustituyendo $a = A / n$ y $da = -Adn / n^2$ se obtiene:

$$-d\ln P = -z\frac{dn}{n} - dz$$

Agregando dn / n a ambos lados de esta ecuación y reordenando se obtiene,

$$d\ln\frac{n}{P} = (1-z)\frac{dn}{n} - dz$$

Al integrar desde $P = 0$ (donde $n = 0$ y $z = 1$) hasta $P = P$ y $n = n$ queda:

$$\ln\frac{n}{P} - \ln\lim_{P\to 0}\frac{n}{P} = \int_0^n (1-z)\frac{dn}{n} + 1 - z$$

El valor límite de n / P cuando $n \to 0$ y $P \to 0$ debe hallarse por extrapolación de la información experimental. Si se aplica la regla de l'Hôpital a dicho límite se obtiene:

$$\lim_{P\to 0}\frac{n}{P} = \lim_{P\to 0}\frac{dn}{dP} \equiv k$$

Así, k se define como la pendiente límite de una isoterma cuando $P \to 0$, y se conoce como la constante de Henry para adsorción. Ésta es función de la temperatura sólo para un adsorbente y adsorbato determinados, y es característica de la interacción específica entre un adsorbente y un adsorbato particulares.

Debido a eso la ecuación anterior es posible escribirla como:

$$\ln\frac{n}{kP} = \int_0^n (1-z)\frac{dn}{n} + 1 - z$$

o

$$n = kP\exp\left[\int_0^n (1-z)\frac{dn}{n} + 1 - z\right] \tag{14.109}$$

Esta relación general entre n, los moles adsorbidos y P, la presión de la fase gas, incluye a z, el factor de compresibilidad del adsorbato, el cual puede ser representado por una ecuación de estado para el adsorbato. La más simple de estas ecuaciones es la análoga a la de gas ideal, $z = 1$ y en tal caso la ecuación (14.109) da $n = kP$, que es la ley de Henry para la adsorción.

Una ecuación de estado, conocida como la ecuación de gas en disposición ordenada ideal,[22] ha sido desarrollada específicamente para un adsorbato:

$$z = -\frac{m}{n}\ln\left(1 - \frac{n}{m}\right)$$

donde m es una constante. Esta ecuación se apoya en las suposiciones de que la superficie del adsorbato es una retícula en dos dimensiones con sitios equivalentes energéticamente, cada uno de los cuales puede ligar una molécula de adsorbato, y de que las moléculas ligadas no interactúan entre sí. La validez de este modelo se limita, por lo tanto, a no más de una cubierta monocapa. La sustitución de esta ecuación en la (14.109) y su integración conduce a la *isoterma de Langmuir*:[23]

$$n = \left(\frac{m-n}{m}\right)kP$$

Al resolver para n se tiene:

$$n = \frac{mP}{\dfrac{m}{k} + P} \tag{14.110}$$

En forma alterna:

$$n = \frac{kbP}{b + P} \tag{14.111}$$

donde $b \equiv m / k$, y k es la constante de Henry. Observe que cuando $P \to 0$, n / P se aproxima de manera conveniente a k. En el otro extremo, cuando $P \to \infty$, n tiende a m, el valor de *saturación* de la cantidad específica absorbida, representa cobertura completa de la monocapa.

Con base en las mismas suposiciones de la ecuación de gas de disposición ordenada ideal, Langmuir dedujo en 1918 la ecuación (14.110) al observar que, en el equilibrio, deben ser iguales la rapidez de adsorción y la rapidez de desorción de las moléculas de gas.[24] Para la adsorción de una monocapa, es posible clasificar el número de sitios en una fracción ocupada θ y una fracción vacía $1 - \theta$. Por definición,

$$\theta \equiv \frac{n}{m} \qquad \text{y} \qquad 1 - \theta = \frac{m-n}{m}$$

donde m es el valor de n para la cobertura total de la monocapa. Para las condiciones supuestas, la rapidez de adsorción es proporcional a la rapidez con la que las moléculas golpean la superficie, la que a su vez es proporcional tanto a la presión como a la fracción $1 - \theta$ de sitios no ocupados en la superficie. La rapidez de desorción es proporcional a la fracción ocupada θ de los sitios. Si se igualan las dos cantidades se obtiene:

$$\kappa P \frac{m-n}{m} = \kappa' \frac{n}{m}$$

[22] Vea, por ejemplo, T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Mechanics*, sección 7-1, Addison-Wesley, Reading, MA, 1960.

[23] Irving Langmuir (1881-1957), el segundo americano en recibir el premio Nobel de Química por sus contribuciones en el campo de la química de superficies.

[24] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, p. 1361, 1918.

donde κ y κ' son constantes de proporcionalidad (rapidez). Al resolver para n y reordenar se obtiene:

$$n = \frac{\kappa m P}{\kappa P + \kappa'} = \frac{m P}{\frac{1}{K} + P}$$

donde $K \equiv \kappa / \kappa'$, la relación entre las constantes de rapidez de adsorción directa e inversa, es la constante convencional del equilibrio de adsorción. La segunda igualdad en esta ecuación es equivalente a la ecuación (14.110) e indica que la constante del equilibrio de adsorción es igual a la constante de Henry dividida entre m, es decir, $K = k / m$.

La isoterma de Langmuir es siempre válida conforme $\theta \to 0$ y $n \to 0$, ya que las suposiciones en las que se basa se satisfacen para una cobertura de superficie baja. Aunque tales suposiciones sean poco reales para una gran cobertura de superficie, la isoterma de Langmuir puede proporcionar un ajuste global aproximado a la información de n vs. P; sin embargo, esto no conduce a valores razonables para m.

Al sustituir $a = A / n$ en la ecuación (14.107) se obtiene:

$$\frac{A\, d\Pi}{RT} = n\, d \ln P$$

Si se integra a temperatura constante desde $P = 0$ (donde $\Pi = 0$) hasta $P = P$ y $\Pi = \Pi$ se tiene:

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_0^P \frac{n}{P} dP \tag{14.112}$$

Esta ecuación proporciona la *única* forma de calcular la presión de dispersión. Es factible realizar la integración de forma numérica o gráfica a partir de información experimental, o se pueden ajustar la información a una ecuación para una isoterma. Por ejemplo, si el integrando n / P se da por la ecuación (14.111), la isoterma de Langmuir es, por lo tanto:

$$\frac{\Pi A}{RT} = kb \ln \frac{P + b}{b} \tag{14.113}$$

una ecuación válida para $n \to 0$.

No se conoce alguna ecuación de estado que conduzca a una isoterma de adsorción que en general se ajuste a la información experimental sobre el intervalo completo de n, desde cero hasta la cobertura total de la monocapa. Las isotermas que con frecuencia encuentran uso práctico son extensiones empíricas de 3 parámetros de la isoterma de Langmuir. Un ejemplo es la ecuación de Toth:[25]

$$n = \frac{m P}{(b + P^t)^{1/t}} \tag{14.114}$$

que se reduce a la ecuación de Langmuir para $t = 1$. Cuando el integrando de la ecuación (14.112) se expresa por la ecuación de Toth o por la mayor parte de las ecuaciones de 3 parámetros, su integración requiere de métodos numéricos. Por otra parte, el elemento empírico de tales ecuaciones a menudo introduce una singularidad que hace que se comporten de manera inadecuada en el límite cuando $P \to 0$. De esta manera, para la ecuación de Toth ($t < 1$) la segunda derivada d^2n / dP^2 se aproxima a $-\infty$ en este límite, haciendo que los valores de la constante de Henry que se calculan mediante esta ecuación sean muy grandes. A pesar de eso, la ecuación de Toth se utiliza en la práctica con frecuencia como isoterma de adsorción, aunque esto no siempre

[25] Valenzuela y Myers, *op. cit.*

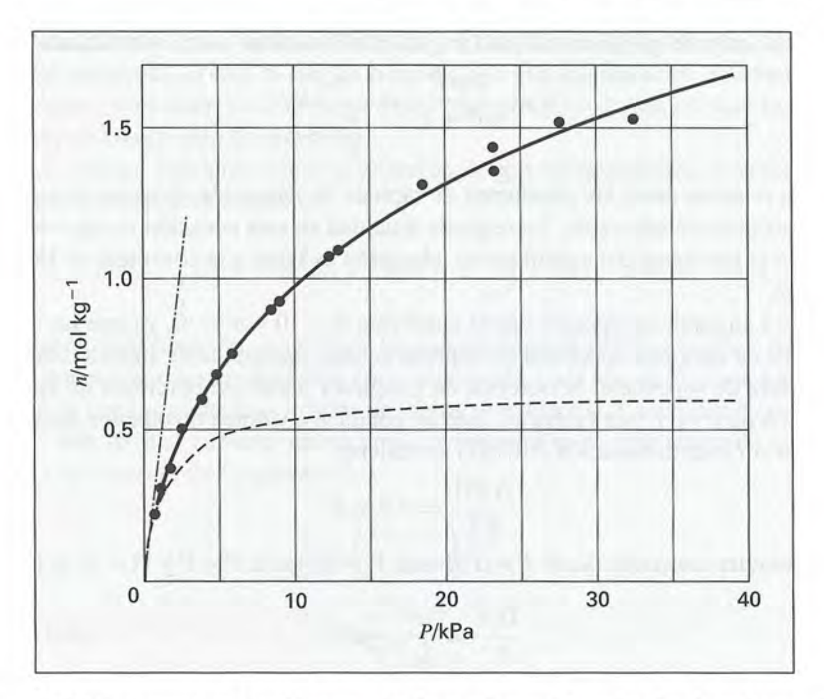


Figura 14.24: Isoterma de adsorción para el etileno sobre malla molecular de carbono a 50°C. Leyenda: • información experimental; — • — • — • ley de Henry; ——— ecuación de Toth; — — — ecuación de Langmuir para $n \to 0$.

es adecuado por lo que se usan diferentes isotermas de adsorción, como lo analiza Suzuki.[26] Entre ellas, la ecuación de Freundlich,

$$\theta = \frac{n}{m} = \alpha P^{1/\beta} \qquad (\beta > 1) \tag{14.115}$$

es una isoterma de 2 parámetros (α y β) que con frecuencia correlaciona con éxito la información experimental para valores bajos e intermedios de θ.

Ejemplo 14.10

Nakahara y sus colaboradores[27] reportan información para el etileno adsorbido por una malla molecular de carbón ($A = 650$ m^2 g^{-1}) a 50°C. La información se muestra como círculos ocupados en la figura 14.24, y consisten en pares de valores (n, P), donde n es el número de moles de adsorbato por kg de adsorbente y P es la presión de equilibrio del gas en kPa. Las tendencias que muestra la información son características de la adsorción física en un adsorbente heterogéneo con cobertura de superficie de

[26] M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, pp. 35-51, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[27] T. Nakahara, M. Hirata y H. Mori, *J. Chem. Eng. Data*, vol. 27, pp. 317-320, 1982.

baja a moderada. Usar esta información para ilustrar numéricamente los conceptos desarrollados para la adsorción de gas puro.

Solución 14.10

La línea continua de la figura 14.24 representa una curva que se ajusta a la información a través de la ecuación (14.114), la ecuación de Toth, con los valores paramétricos reportados por Valenzuela y Myers (*loc. cit.*):

$$m = 4.7087 \qquad b = 2.1941 \qquad t = 0.3984$$

Éstos implican un valor aparente de la constante de Henry:

$$k(\text{Toth}) = \lim_{P \to 0} \frac{n}{P} = \frac{m}{b^{1/t}} = 0.6551 \text{ mol kg}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

A pesar de que la calidad global del ajuste es excelente, el valor de la constante de Henry es muy grande, como se mostrará.

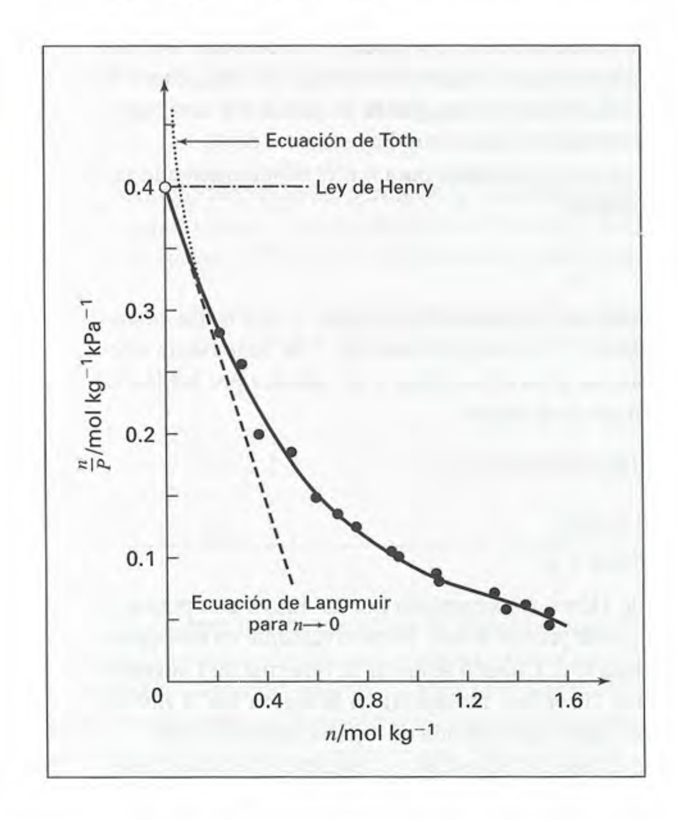


Figura 14.25: Gráfica de n/P vs. n para el etileno sobre una malla molecular de carbono a 50ºC.
• información experimental;
———— polinomio cúbico ajustado de n/P vs. n;
— — — ecuación de Langmuir para $n \to 0$;
— • — • — ley de Henry;
• • • • • ecuación de Toth para n pequeña.

La obtención de la constante de Henry a partir de una isoterma de adsorción se facilita cuando se considera n / P (en vez de n) la variable dependiente y n (en lugar de P) la variable independiente. Los datos graficados de esta forma se muestran en la figura 14.25. En esta gráfica, la

constante de Henry es la ordenada extrapolada para $n = 0$:

$$k = \lim_{P\to 0} \frac{n}{P} = \lim_{n\to 0} \frac{n}{P}$$

donde la segunda igualdad es consecuencia de la primera ya que $n \to 0$ cuando $P \to 0$. El cálculo del valor para $n = 0$ (y por lo tanto de k) se hace en este caso ajustando todos los datos n / P a un polinomio cúbico en n:

$$\frac{n}{P} = C_0 + C_1 n + C_2 n^2 + C_3 n^3$$

Los parámetros evaluados son:

$$C_0 = 0.4016 \qquad C_1 = -0.6471 \qquad C_2 = -0.4567 \qquad C_3 = -0.1200$$

De donde,

$$k = C_0 = 0.4016 \text{ mol kg}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$$

La representación de n / P por el polinomio cúbico es la curva continua de la figura 14.25, y el valor extrapolado para $n = 0$ ($C_0 = k = 0.4016$) se indica por medio de un círculo vacío. Para comparar, se muestra por medio de la línea discontinua la curva n / P dada por la ecuación de Toth para n bajas. En este caso, es evidente que la ordenada en el origen extrapolada k(Toth), fuera de escala en dicha figura, es demasiado alta. La ecuación de Toth no puede proporcionar una representación exacta del comportamiento de adsorción para valores muy bajos de n o de P.

Por otra parte, la ecuación de Langmuir es siempre adecuada para n o P suficientemente pequeñas. Reordenando la ecuación (14.111) se obtiene:

$$\frac{n}{P} = k - \frac{1}{b}n$$

que muestra que la ecuación de Langmuir implica una variación lineal de n / P con n. En consecuencia, la tangente límite de la isoterma "verdadera" en una gráfica de n / P en función de n representa la aproximación de Langmuir a la isoterma para n pequeñas y se muestra por las líneas discontinuas en las figuras 14.24 y 14.25. Se da por la ecuación:

$$\frac{n}{P} = 0.4016 - 0.6471n$$

o, de manera equivalente, por

$$n = \frac{0.6206P}{1.5454 + P}$$

Las figuras 14.24 y 14.25 muestran que la ley de Henry (representada por las líneas con puntos y guiones) y la forma límite de la ecuación de Langmuir proporcionan, respectivamente en este ejemplo, las fronteras superior e inferior para la isoterma real. Cuando se ajusta la isoterma de Langmuir a *todos* los datos experimentales, se produce una curva (no mostrada) en la figura 14.24 que se ajusta razonablemente bien a los datos, pero tanto como la expresión de 3 parámetros de Toth.

Ni la presión de dispersión ni la ecuación de estado del adsorbato se requieren para una correlación empírica de los datos de adsorción de una sola especie. Sin embargo, un conjunto de datos (n, P) *implica* una ecuación de estado para la fase que se adsorbe y, por lo tanto, una relación entre la presión de dispersión Π y las moles adsorbidas. Por la ecuación (14.112),

$$\frac{\Pi A}{RT} = \int_0^P \frac{n}{P} dP = \int_0^n \frac{n}{P}\frac{dP}{dn} dn$$

La ecuación (14.108) puede escribirse como:

$$z = \frac{\Pi A}{nRT}$$

De donde,

$$z = \frac{1}{n}\int_0^P \frac{n}{P}dP = \frac{1}{n}\int_0^n \frac{n}{P}\frac{dP}{dn}dn$$

Encontrar los valores numéricos para z y Π depende de la evaluación de la integral:

$$I \equiv \int_0^P \frac{n}{P}dP = \int_0^n \frac{n}{P}\frac{dP}{dn}dn$$

La elección de la forma depende de si la variable independiente es P o n. La ecuación de Toth da el integrando $n\,/\,P$ como una función de P, y por lo tanto:

$$I\,(\text{Toth}) = \int_0^P \frac{m\,dP}{(b + P^t)^{1/t}}$$

El polinomio cúbico da $n\,/\,P$ como una función de n; de donde,

$$I\,(\text{cúbico}) = \int_0^n \left(\frac{C_0 - C_2n^2 - 2C_3n^3}{C_0 + C_1n + C_2n^2 + C_3n^3}\right)dn$$

Ambas expresiones permiten la determinación numérica de $z(n)$ y $\Pi(n)$ como resultado de las correlaciones presentadas en este ejemplo. Así, para n = 1 mol kg^{-1} y A = 650 m^2 g^{-1}, tanto la ecuación de Toth como el polinomio cúbico dan $z = 1.69$. A partir de este resultado,

$$\Pi = \frac{nRT}{A}z = \frac{1 \text{ mol kg}^{-1} \times 83.14 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 323.15 \text{ K}}{650\,000 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}}$$

$$\times\, 1.69 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3} \times 10^5 \text{ N m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$$

$$= 6.99 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1} = 6.99 \text{ mN m}^{-1} = 6.99 \text{ dyn cm}^{-1}$$

La capacidad de adsorción de un adsorbente depende directamente de su área superficial específica A, pero la determinación de estos grandes valores no es un asunto trivial. La forma de hacerlo viene dada por el proceso de adsorción mismo. La idea básica es medir la cantidad de un gas adsorbido por cobertura completa de una monocapa, y multiplicar el número de moléculas adsorbidas por el área que ocupa una sola molécula. Dos dificultades acompañan este procedimiento. El primer problema es detectar el punto de la cobertura completa de la monocapa; el segundo, se encuentra al utilizar diferentes gases como adsorbatos resultan valores diferentes del área. Este último problema se resuelve adoptando nitrógeno como un adsorbato estándar. El procedimiento es hacer mediciones de la adsorción (física) de N_2 en su punto de ebullición normal (–195.8ºC) para presiones hasta su presión de vapor de 1(atm). El resultado es una curva de la cual la primera parte es parecida a la de la figura 14.24. Cuando la cobertura de la monocapa casi se completa, empieza la adsorción en multicapas, y la curva cambia de dirección, con n aumentando aun con mayor rapidez con

la presión. Finalmente, conforme la presión tiende a 1(atm), que es la presión de vapor del adsorbato N_2, la curva queda casi vertical debido a la condensación en los poros del adsorbente. El problema es identificar el punto de la curva que representa la cobertura completa de la monocapa. El procedimiento usual es ajustar la ecuación de Brunauer/Emmett/Teller (BET), que es una extensión de 2 parámetros de la isoterma de Langmuir para la adsorción en multicapas, a los datos de n en función de P. A partir de esto, se puede determinar un valor de m.[28] Una vez que m se conoce, se multiplica por el número de Avogadro y por el área que ocupa una molécula de N_2 adsorbida (16.2 Å^2) para obtener así el área superficial. El método tiene sus incertidumbres, en particular para las mallas moleculares donde los poros pueden contener moléculas no adsorbidas. A pesar de eso, es una herramienta útil y ampliamente utilizada para la caracterización y comparación de las capacidades de adsorción.

Calor de adsorción

La ecuación de Clapeyron, que se dedujo en la sección 6.4 para el calor latente de la transición de fase de especies químicas puras, también se puede aplicar al equilibrio de adsorción de gas puro. Sin embargo, en este caso la presión de equilibrio de dos fases depende no sólo de la temperatura, sino también de la cobertura superficial o de la cantidad adsorbida. En estos términos, la ecuación análoga para la adsorción se escribe como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{T \Delta V^{av}} \tag{14.116}$$

donde el subíndice n significa que la derivada se toma para una cantidad absorbida constante. El superíndice av denota un cambio en la propiedad de *desorción*, es decir, la diferencia entre la propiedad en la fase vapor y la propiedad en la fase adsorbida. La cantidad $\Delta H^{av} \equiv H^v - H^a$ se define como el *calor de adsorción isoestérico*, y por lo general es una cantidad positiva.[29] El calor de adsorción es un indicador útil de la intensidad de las fuerzas que enlazan a las moléculas adsorbidas con la superficie del adsorbente, y debido a eso su magnitud puede usarse con frecuencia para distinguir entre la adsorción física y la quimisorción.

El hecho de que el calor de adsorción dependa de la cobertura superficial, tiene su base en la heterogeneidad energética de la mayor parte de las superficies sólidas. Los primeros sitios que se ocupan en una superficie son aquellos que atraen a las moléculas del adsorbato con mayor intensidad y con mayor desprendimiento de energía. De esta manera, el calor de adsorción disminuye con la cobertura de la superficie. Una vez que todos los sitios se hallan ocupados e inicia la adsorción de multicapas, las fuerzas dominantes son las que surgen entre las moléculas del adsorbato, y para especies subcríticas el cada vez menor calor de adsorción tiende al calor de vaporización.

En la deducción de la isoterma de Langmuir se supone la equivalencia energética de todos los sitios de adsorción, lo que implica que el calor de adsorción es independiente de la cobertura de la superficie, lo cual explica en parte la incapacidad de la isoterma de Langmuir de proporcionar un ajuste cercano a la mayor parte de la información experimental en un amplio intervalo de cobertura de la superficie. La isoterma de Freundlich, ecuación (14.115), implica una disminución logarítmica en el calor de adsorción con la cobertura de la superficie.

Al igual que en el desarrollo de la ecuación de Clausius/Clapeyron (ejemplo 6.5), si se supone que para bajas presiones la fase gas es ideal y que el adsorbato es de volumen despreciable comparado con el volumen

[28] J. M. Smith, *Chemical Kinetics*, 3a. ed., sec. 8-1, McGraw-Hill, Nueva York, 1981.

[29] También se usan otros calores de adsorción, definidos de diferente manera. De cualquier modo, el calor isoestérico es el más común y es el necesario para los balances de energía en las columnas de adsorción.

de la fase gas, la ecuación (14.116) queda:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_n = \frac{\Delta H^{av}}{RT^2} \tag{14.117}$$

La aplicación de esta ecuación requiere de la medición de isotermas para diferentes temperaturas, tal como la de 50ºC en la figura 14.24. Los diagramas cruzados producen conjuntos de relaciones de P vs. T a n constante, a partir de los cuales es posible obtener los valores para la derivada parcial de la ecuación (14.117). Para la quimisorción, los valores de ΔH^{av} por lo general van de 60 a 170 kJ mol^{-1}. Para la adsorción física, son más pequeños. Por ejemplo, los valores medidos a muy baja cobertura para la adsorción física de nitrógeno y n-butano sobre zeolita 5A son 18.0 y 43.1 kJ mol^{-1}, respectivamente.[30]

Adsorción de gases mezclados

La adsorción de gases mezclados se trata de manera similar a la formulación gamma/phi del EVL (sección 14.1). Con las propiedades de fase gas señaladas por el superíndice g, las ecuaciones (11.31) y (11.46), que definen la fugacidad, se rescriben como:

$$G_i^g = \Gamma_i^g(T) + RT \ln f_i^g \tag{14.118}$$

$$\mu_i^g = \Gamma_i^g(T) + RT \ln \hat{f}_i^g \tag{14.119}$$

Se observa como un resultado de las ecuaciones (11.32) y (11.53) que:

$$\lim_{P\to 0} \frac{f_i^g}{P} = 1 \qquad \text{y} \qquad \lim_{P\to 0} \frac{\hat{f}_i^g}{y_i P} = 1$$

Para el adsorbato, se tienen las siguientes ecuaciones análogas:

$$G_i = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \tag{14.120}$$

$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \tag{14.121}$$

con

$$\lim_{\Pi\to 0} \frac{f_i}{\Pi} = 1 \qquad \text{y} \qquad \lim_{\Pi\to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i \Pi} = 1$$

Las energías de Gibbs conocidas por las ecuaciones (14.118) y (14.120) es posible igualarlas para el equilibrio gas puro/adsorbato:

$$\Gamma_i^g(T) + RT \ln f_i^g = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i$$

Reordenando se obtiene:

$$\frac{f_i}{f_i^g} = \exp\left[\frac{\Gamma_i^g(T) - \Gamma_i(T)}{RT}\right] \equiv F_i(T) \tag{14.122}$$

El valor límite de f_i / f_i^g cuando P y Π se aproximan a cero, se puede utilizar para el cálculo de $F_i(T)$:

$$\lim_{\substack{P\to 0\\ \Pi\to 0}} \frac{f_i}{f_i^g} = \lim_{\substack{P\to 0\\ \Pi\to 0}} \frac{\Pi}{P} = \lim_{\substack{n_i\to 0\\ P\to 0}} \frac{n_i}{P} \lim_{\substack{\Pi\to 0\\ n_i\to 0}} \frac{\Pi}{n_i}$$

[30] N. Hashimoto y J. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 12, p. 353, 1973.

El primer límite del último miembro es la constante de Henry k_i; el segundo límite se calcula a partir de la ecuación (14.108), escrita como $\Pi / n_i = z_i RT / A$; así que,

$$\lim_{\substack{\Pi \to 0 \\ n_i \to 0}} \frac{\Pi}{n_i} = \frac{RT}{A}$$

En combinación con la ecuación (14.122) estas ecuaciones dan:

$$F_i(T) = \frac{k_i RT}{A} \qquad (14.123) \qquad f_i = \frac{k_i RT}{A} f_i^g \qquad (14.124)$$

De manera similar, igualando las ecuaciones (14.119) y (14.121) se obtiene:

$$\Gamma_i^g(T) + RT \ln \hat{f}_i^g = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i$$

a partir de la cual
$$\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^g} = \exp\left[\frac{\Gamma_i^g(T) - \Gamma_i(T)}{RT}\right] \equiv F_i(T)$$

En tal caso, por la ecuación (14.123),
$$\hat{f}_i = \frac{k_i RT}{A} \hat{f}_i^g \qquad (14.125)$$

Estas ecuaciones muestran que la igualdad de fugacidades no es un criterio adecuado para el equilibrio gas/adsorbato. Esto también es evidente a partir del hecho de que las unidades de las fugacidades en la fase gas son las de la presión, mientras que las unidades de las fugacidades del adsorbato son las de la presión de dispersión. En la mayor parte de las aplicaciones, las fugacidades aparecen como relaciones, y el factor $k_i RT / A$ se cancela. A pesar de eso, es instructivo observar que la igualdad de los potenciales químicos, no de las fugacidades, es el criterio fundamental del equilibrio de fases.

Un coeficiente de actividad para la especie constituyente de un adsorbato de gases mezclados se define por la ecuación:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^\circ}$$

donde $\hat{f}_i$ y f_i° se evalúan a las mismas T y *presión de dispersión* Π. El signo de grado (°) señala valores para la adsorción de equilibrio de *i pura* a la presión de dispersión de la *mezcla.* La sustitución de las fugacidades por las ecuaciones (14.124) y (14.125) da:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^g(P)}{x_i f_i^g(P_i^\circ)}$$

Las fugacidades se calculan a las presiones indicadas entre paréntesis, donde P es la presión de equilibrio de los gases mezclados y P_i° es la presión de equilibrio del gas puro que produce la misma presión de dispersión. Si se sustituyen las fugacidades de la fase gas por los coeficientes de fugacidad [ecuaciones (11.34) y (11.52)], por lo tanto:

$$\gamma_i = \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{x_i \phi_i P_i^\circ}$$

o
$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \phi_i P_i^\circ \gamma_i \tag{14.126}$$

La suposición acostumbrada es que la fase gas es ideal; en tal caso, los coeficientes de fugacidad son unitarios:

$$y_i P = x_i P_i^\circ \gamma_i \tag{14.127}$$

Estas ecuaciones proporcionan la forma de calcular los coeficientes de actividad a partir de la información de la adsorción de los gases mezclados. Alternativamente, si los valores γ_i se pueden predecir, se puede calcular la composición de adsorbato. En particular, si el adsorbato de los gases mezclados forma una solución ideal, entonces $\gamma_i = 1$ y la ecuación resultante es la análoga a la ley de Raoult para la adsorción:

$$y_i P = x_i P_i^\circ \tag{14.128}$$

Esta ecuación siempre es válida cuando $P \to 0$ y dentro del intervalo de presión para el cual la ley de Henry es una aproximación adecuada.

La ecuación (14.112) no sólo es aplicable para la adsorción de un gas puro sino también para la adsorción de una mezcla de gases bajo composición constante. Al aplicarse donde la ley de Henry es válida, se obtiene:

$$\frac{\Pi A}{RT} = kP \tag{14.129}$$

donde k es la constante de Henry de los gases mezclados. Para la adsorción de la especie pura i a la misma presión de dispersión, queda:

$$\frac{\Pi A}{RT} = k_i P_i^\circ$$

Cuando se combinan estas dos ecuaciones con la (14.128) se obtiene:

$$y_i k_i = x_i k$$

Sumando sobre todas las i
$$k = \sum_i y_i k_i \tag{14.130}$$

Eliminando k entre estas dos ecuaciones se obtiene:

$$x_i = \frac{y_i k_i}{\sum_i y_i k_i} \tag{14.131}$$

Esta simple ecuación, que requiere sólo de información para la adsorción de un gas puro, proporciona composiciones de adsorbato en el límite cuando $P \to 0$.

Para una solución adsorbida ideal, en analogía con la ecuación (11.81) para volúmenes,

$$a = \sum_i x_i a_i^\circ$$

donde a es el área molar para el adsorbato de gases mezclados y a_i° es el área molar del adsorbato de gas puro a la misma temperatura y presión de dispersión. Puesto que $a = A / n$ y $a_i^\circ = A / n_i^\circ$, esta ecuación puede escribirse como:

$$\frac{1}{n} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^\circ}$$

o
$$n = \frac{1}{\sum_i (x_i / n_i^\circ)} \tag{14.132}$$

donde n es la cantidad específica de adsorbato de gases mezclados y n_i° es la cantidad específica del adsorbato puro i a la misma presión de dispersión. La cantidad de especie i en el adsorbato de *gases mezclados* es por supuesto $n_i = x_i n$.

La predicción de los equilibrios de adsorción para gases mezclados por medio de la *teoría de solución adsorbida ideal*[31] se apoya en las ecuaciones (14.128) y (14.132). A continuación se da una breve guía del procedimiento. Ya que hay $N + 1$ grados de libertad, se deben especificar tanto T como P, así como la composición de la fase gas. La resolución es para la composición del adsorbato y la cantidad específica adsorbida. Las isotermas de adsorción para *cada especie pura* deben conocerse sobre todo el intervalo de presión desde cero hasta el valor que produce la presión de dispersión del adsorbato de los gases mezclados. Con fines ilustrativos, se considera aplicable la ecuación (14.111), la isoterma de Langmuir, a cada especie pura, escribiendo así:

$$n_i^\circ = \frac{k_i b_i P_i^\circ}{b_i + P_i^\circ} \tag{A}$$

La inversa de la ecuación (14.113) proporciona una expresión para P_i°, la cual genera valores de P_i° correspondientes a la presión de dispersión del adsorbato de gases mezclados:

$$P_i^\circ = b_i \left(\exp \frac{\psi}{k_i b_i} - 1 \right) \tag{B}$$

donde
$$\psi \equiv \frac{\Pi A}{RT}$$

Por lo tanto, las etapas siguientes constituyen un procedimiento de solución:

- Se encuentra una estimación inicial de ψ a partir de las ecuaciones de la ley de Henry. Si se combina la definición de ψ con las ecuaciones (14.129) y (14.130) se obtiene:

$$\psi = P \sum_i y_i k_i$$

- Con esta estimación de ψ, para cada especie i se calculan P_i° mediante la ecuación (B) y n_i° mediante la ecuación (A).
- Se puede demostrar que el error en ψ es aproximadamente:

$$\delta\psi = \frac{P \sum_i \frac{y_i}{P_i^\circ} - 1}{P \sum_i \frac{y_i}{P_i^\circ n_i^\circ}}$$

Además, esta aproximación es más precisa conforme disminuye $\delta\psi$. Si $\delta\psi$ es más pequeña que cierta tolerancia preestablecida (digamos $\delta\psi < \psi \times 10^{-7}$), el cálculo se turna la etapa final; si no, se determina

[31] A. L. Myers y J. M. Prausnitz, *AIChEJ.*, vol. 11, pp. 121-127, 1965; D. P. Valenzuela y A. L. Myers, *op. cit.*

un nuevo valor, $\psi = \psi + \delta\psi$, y el cálculo regresa al paso anterior.

- Se calcula x_i para cada especie i por medio de la ecuación (14.128):

$$x_i = \frac{y_i P}{P_i^\circ}$$

Se calcula con la ecuación (14.132) la cantidad absorbida específicamente.

El uso de la isoterma de Langmuir hace que este esquema computacional parezca bastante simple, ya que la solución directa para P_i° (paso 2) es posible. Sin embargo, la mayoría de las ecuaciones para la isoterma de adsorción son menos manejables, por lo que este cálculo se debe realizar numéricamente. Lo anterior aumenta la tarea computacional significativamente, pero no altera el procedimiento general.

Las predicciones de los equilibrios de adsorción mediante la teoría de la solución adsorbida ideal son en general satisfactorias cuando la cantidad específica adsorbida es menor que un tercio del valor de saturación para la cobertura de monocapa. En cantidades adsorbidas superiores, existe un alejamiento negativo de la idealidad debido a diferencias en el tamaño de las moléculas del adsorbato y a la heterogeneidad del adsorbente. Por lo tanto, se debe recurrir a la ecuación (14.127). La dificultad radica en obtener los valores de los coeficientes de actividad, los cuales son muy dependientes tanto de la presión de dispersión como de la temperatura. Esto contrasta con los coeficientes de actividad para las fases líquidas, que para la mayoría de aplicaciones son insensibles a la presión. Este tema es tratado por Talu y sus colaboradores.[32]

14.9 EQUILIBRIO OSMÓTICO Y PRESIÓN OSMÓTICA

La mayor parte del agua en el planeta Tierra reside en los océanos, como agua de mar. Para algunas regiones, ésta es la fuente esencial de agua potable para el uso público y comercial. La conversión de agua de mar en agua potable requiere de la separación de agua más o menos pura a partir de una solución acuosa que contiene especies soluto disueltas. En la actualidad, aproximadamente 65% de tal conversión es realizada por esquemas de destilación, y el otro 30% se efectúa por *ósmosis inversa.* Una parte toral en la comprensión de las separaciones osmóticas son los conceptos de equilibrio osmótico y presión osmótica, que son los temas de esta sección.

Considere la situación física idealizada que se representa en la figura 14.26. Una cámara se divide en dos compartimentos por medio de un separador rígido semipermeable. El compartimento izquierdo contiene una mezcla líquida binaria soluto(1)/solvente(2) y el de la derecha contiene al solvente puro; el separador sólo es permeable para la especie solvente 2. La temperatura es uniforme y constante en todas partes, pero existen pistones móviles que permiten el ajuste independiente de las presiones en cada compartimento.

Suponiendo que la presión es la misma en los dos compartimentos, $P' = P$, lo que implica una desigualdad para la fugacidad $\hat{f}_2$ de la única especie distribuida (el solvente), puesto que por la ecuación (14.72),

$$\frac{d\hat{f}_2}{dx_2} > 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

lo que significa que $$\hat{f}_2(T, P' = P, x_2 < 1) < \hat{f}_2(T, P, x_2 = 1) \equiv f_2(T, P)$$

[32] O. Talu, J. Li y A. L. Myers, *Adsorption*, vol. 1, pp. 103-112, 1995.

Figura 14.26: Sistema osmótico idealizado.

De este modo, si $P' = P$, la fugacidad del solvente es más pequeña en el compartimento izquierdo que en el derecho. La diferencia en las fugacidades del solvente representa una fuerza impulsora para la transferencia de masa, por lo que el solvente se propaga de derecha a izquierda a través del separador.

El equilibrio se establece al aumentar la presión P' a un valor apropiado P^*, tal que

$$\hat{f}_2(T, P'= P^*, x_2 < 1) = f_2(T, P)$$

La diferencia de presión, $\Pi \equiv P^* - P$, se llama *presión osmótica* de la solución, definida de manera implícita a través de la ecuación de equilibrio para la especie 2, la cual se escribe en forma abreviada como:

$$\hat{f}_2(P + \Pi, x_2) = f_2(P) \tag{14.133}$$

La ecuación (14.133) es una base para el desarrollo de expresiones explícitas para la presión osmótica Π. Dicho desarrollo se facilita mediante la identidad:

$$\hat{f}_2(P + \Pi, x_2) \equiv f_2(P) \cdot \frac{\hat{f}_2(P, x_2)}{f_2(P)} \cdot \frac{\hat{f}_2(P + \Pi, x_2)}{\hat{f}_2(P, x_2)} \tag{14.134}$$

El primer cociente del lado derecho es, por la ecuación (11.90),

$$\frac{\hat{f}_2(P, x_2)}{f_2(P)} = x_2\gamma_2$$

donde γ_2 es el coeficiente de actividad del solvente en la mezcla a presión P. El segundo cociente es un *factor de Poynting*, que en este caso representa un efecto de la presión sobre la fugacidad de una especie en la solución. Una expresión para este factor se encuentra sin dificultad a partir de la ecuación (11.46):

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x}$$

Por las ecuaciones (11.18) y (11.8),
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \bar{V}_i$$

De esta manera, para la especie solvente 2,
$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_2}{RT}$$

De donde,
$$\frac{\hat{f}_2(P+\Pi, x_2)}{\hat{f}_2(P, x_2)} = \exp \int_P^{P+\Pi} \frac{\bar{V}_2}{RT} dP$$

En consecuencia, la ecuación (14.134) queda:
$$\hat{f}_2(P+\Pi, x_2) = x_2\gamma_2 f_2(P) \exp \int_P^{P+\Pi} \frac{\bar{V}_2}{RT} dP$$

Combinándola con la ecuación (14.133) se obtiene:
$$x_2\gamma_2 \exp \int_P^{P+\Pi} \frac{\bar{V}_2}{RT} dP = 1$$

o
$$\boxed{\int_P^{P+\Pi} \frac{\bar{V}_2}{RT} dP = -\ln(x_2\gamma_2)} \tag{14.135}$$

La ecuación (14.135) es exacta; expresiones útiles para Π son consecuencia de aproximaciones racionales.

Si se ignora el efecto de la presión sobre $\bar{V}_2$, la integral resulta igual a $\Pi\bar{V}_2 / RT$. Por lo tanto, resolviendo para Π se obtiene:
$$\Pi = -\frac{RT}{\bar{V}_2} \ln(x_2\gamma_2) \tag{14.136}$$

Si además la solución se encuentra lo suficientemente diluida en el soluto 1,
$$\bar{V}_2 \approx V_2 \qquad \gamma_2 \approx 1 \qquad \text{y} \qquad \ln(x_2\gamma_2) \approx \ln(1-x_1) \approx -x_1$$

Con estas aproximaciones, la ecuación (14.136) queda:
$$\Pi = \frac{x_1 RT}{V_2} \tag{14.137}$$

La ecuación (14.137) es la célebre ecuación de van't Hoff.[33]

La ecuación (14.135) es válida cuando la especie 1 es un no electrólito. Si el soluto es un electrólito fuerte (completamente disociado) que contiene m iones, en tal caso el lado derecho es:
$$-\ln(x_2^m \gamma_2)$$

y la ecuación de van't Hoff queda como sigue:
$$\Pi = \frac{m x_1 RT}{V_2}$$

La presión osmótica puede ser muy grande, aun para soluciones muy diluidas. Si se considera una solución acuosa que contiene una fracción molar $x_1 = 0.001$ de una especie soluto no electrólito a 25°C, en tal caso
$$\Pi = 0.001 \times \frac{1}{18.02} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \times 82.06 \frac{\text{cm}^3(\text{atm})}{\text{mol K}} \times 298.15 \text{ K} = 1.36(\text{atm})$$

[33] Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), químico holandés ganador del primer premio Nobel de química en 1901.

En referencia a la figura 14.26, esto significa que para una presión de solvente puro $P = 1$(atm), la presión P' en la solución debe ser 2.36(atm) para evitar la difusión del solvente de derecha a izquierda, es decir, para establecer *equilibrio osmótico*.[34] Las presiones P' mayores de dicho valor hacen que:

$$\hat{f}_2(P', x_2) > f_2(P)$$

por lo que existe una fuerza impulsora para la transferencia de agua (solvente) de izquierda a derecha. Esta observación sirve como motivación para el proceso llamado *ósmosis inversa*, en donde un solvente (comúnmente agua) se separa de una solución aplicando suficiente presión para generar la fuerza impulsora necesaria que transfiera el solvente a través de una membrana, la que para propósitos prácticos es permeable sólo al solvente. La diferencia de presión mínima (presión de la solución vs. presión del solvente puro) es justo la presión osmótica Π.

En la práctica, se utilizan diferencias de presión significativamente mayores que Π para efectuar las separaciones osmóticas. Por ejemplo, el agua de mar tiene una presión osmótica aproximada de 25 bar, pero se utilizan en la práctica presiones de 50 a 80 bar para mejorar la rapidez de recuperación de agua potable. Una característica de dichas separaciones es que sólo requieren de energía mecánica, para bombear la solución a un nivel adecuado de presión. Esto contrasta con los esquemas de destilación, donde el vapor es la fuente de energía usual. Perry y Green[35] proporcionan una breve descripción de la ósmosis inversa.

PROBLEMAS

14.1. La energía de Gibbs de exceso para el sistema cloroformo(1)/etanol(2) a 55°C se representa bien por medio de la ecuación de Margules, escrita como:

$$G^E/RT = (1.42\,x_1 + 0.59\,x_2)x_1x_2$$

Las presiones de vapor del cloroformo y el etanol a 55°C son:

$$P_1^{\text{sat}} = 82.37 \text{ kPa} \qquad P_2^{\text{sat}} = 37.31 \text{ kPa}$$

a) Suponiendo la validez de la ecuación (10.5), realice cálculos de *BUBL P* a 55°C para fracciones mol en fase líquida de 0.25, 0.50 y 0.75.

b) Con fines comparativos, repita los cálculos utilizando las ecuaciones (14.1) y (14.2) con los siguientes coeficientes viriales:

$$B_{11} = -963 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad B_{22} = -1\,523 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \qquad B_{12} = 52 \text{ cm}^3 \text{ mol}$$

14.2. Encuentre expresiones para $\hat{\phi}_1$ y $\hat{\phi}_2$ para una mezcla binaria de gas descrita por la ecuación (3.40). La regla de mezclado para B viene dada por la ecuación (11.62). La regla de mezclado para C viene dada por la ecuación general:

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k C_{ijk}$$

[34] Observe que, a diferencia del equilibrio de fases convencional, las presiones *no* son iguales para el equilibrio osmótico, debido a las restricciones especiales impuestas por el separador rígido semipermeable.

[35] R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7a ed., pp. 22-37; 22-42 y 22-48; 22-56, McGraw-Hill, Nueva York, 1997.

donde son iguales las C con los mismos subíndices, sin considerar el orden. Para una mezcla binaria, ésta queda como:

$$C = y_1^3 C_{111} + 3y_1^2 y_2 C_{112} + 3y_1 y_2^2 C_{122} + y_2^3 C_{222}$$

14.3. Un sistema formado de metano(1) y un aceite ligero(2) a 200 K y 30 bar está compuesto por una fase vapor con 95 %mol de metano y una fase líquida con aceite y metano disuelto. La fugacidad del metano se da por la ley de Henry, y a la temperatura de interés la constante de Henry es $\mathcal{H}_1 =$ 200 bar. Estableciendo cualquier suposición que realice, estime la fracción molar de equilibrio del metano en su fase líquida. El segundo coeficiente virial del metano puro a 200 K es –105 cm^3 mol^{-1}.

14.4. Suponga que los últimos tres datos (incluyendo el valor de P_1^{sat}) de la tabla 12.1 no se pueden medir. A pesar de eso, se requiere de una correlación apoyada en la información restante. Suponiendo la validez de la ecuación (10.5), la ecuación (14.28) puede ser escrita como:

$$P = x_1(\gamma_1/\gamma_1^\infty)\mathcal{H}_1 + x_2\gamma_2 P_2^{sat}$$

La reducción de la información es posible apoyarla en el método de Barker, es decir, minimizando la suma de los cuadrados de los residuos entre los valores experimentales de P y los valores predichos por esta ecuación (vea el ejemplo 12.1). Suponga que los coeficientes de actividad se pueden representar de manera adecuada por la ecuación de Margules.

a) Demuestre que: $\ln(\gamma_1 / \gamma_1^\infty) = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] - A_{12}$.
b) Encuentre un valor para la constante de Henry $\mathcal{H}_1$.
c) Calcule valores para los parámetros A_{12} y A_{21} a través del método de Barker.
d) Busque valores de δy_1 para los puntos de información.

¿Cómo podría realizarse la regresión de manera que se minimice la suma de los cuadrados de los residuos en G^E / RT, incluyendo así los valores y_1 en el proceso de reducción de datos?

14.5. Suponga que los primeros tres datos (incluyendo el valor de P_2^{sat}) de la tabla 12.1 (p. 431) no se pueden medir. A pesar de eso, se requiere de una correlación apoyada en la información restante. Suponiendo la validez de la ecuación (10.5), la ecuación (14.28) puede ser escrita como:

$$P = x_1\gamma_1 P_1^{sat} + x_2(\gamma_2/\gamma_2^\infty)\mathcal{H}_2$$

La reducción de la información se puede apoyar en el método de Barker, es decir, minimizando la suma de los cuadrados de los residuos entre los valores experimentales de P y los valores predichos por esta ecuación (vea el ejemplo 12.1). Suponga que los coeficientes de actividad es posible representarlos de manera adecuada por la ecuación de Margules.

a) Demuestre que: $\ln(\gamma_2 / \gamma_2^\infty) = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] - A_{21}$.
b) Encuentre un valor para la constante de Henry $\mathcal{H}_2$.
c) Calcule valores para los parámetros A_{12} y A_{21} a través del método de Barker.
d) Busque valores de δy_1 para los puntos de información.

¿Cómo podría realizarse la regresión de forma que se minimice la suma de los cuadrados de los residuos en G^E / RT, incluyendo así los valores y_1 en el proceso de reducción de la información?

14.6. Resuelva el problema 14.4 con el conjunto de información de la tabla 12.3.

14.7. Resuelva el problema 14.5 con el conjunto de información de la tabla 12.3.

14.8. Utilice la ecuación (14.1) para *reducir* uno de los conjuntos de información isotérmicos que se identifican a continuación y compare el resultado con el obtenido aplicando la ecuación (10.5). Recuerde que *reducción* significa desarrollar una expresión numérica para G^E / RT en función de su composición.

a) Metiletilcetona(1)/tolueno(2) a 50°C: tabla 12.1.
b) Acetona(1)/metanol(2) a 55°C: problema 12.3.
c) Éter metil *ter*-butílico (1)/diclorometano(2) a 35°C: problema 12.6.
d) Acetonitrilo(1)/benceno(2) a 45°C: problema 12.9.

La información para el segundo coeficiente virial son los siguientes:

	Inciso *a*)	Inciso *b*)	Inciso *c*)	Inciso *d*)
B_{11}	−1 840	−1 440	−2 060	−4 500
B_{22}	−1 800	−1 150	−860	−1 300
B_{12}	−1 150	−1 040	−790	−1 000

14.9. Para una de las sustancias listadas a continuación, calcule P^{sat} / bar a partir de la ecuación de Redlich/Kwong para dos temperaturas: $T = T_n$ (punto de ebullición normal) y $T = 0.85T_c$. Compare este último resultado con un valor de la literatura (por ejemplo, *Perry's Chemical Engineers, Handbook*). Analice sus resultados.

a) Acetileno; *b*) argón; *c*) benceno; *d*) *n*-butano; *e*) monóxido de carbono; *f*) *n*-decano; *g*) etileno; *h*) *n*-heptano; *i*) metano; *j*) nitrógeno.

14.10. Resuelva el problema 14.9 con una de las siguientes ecuaciones:

a) La ecuación de Soave/Redlich/Kwong; *b*) la ecuación de Peng/Robinson.

14.11. Las desviaciones con respecto a la ley de Raoult son básicas de las no idealidades de la fase líquida ($\gamma_i \neq 1$), pero también contribuyen las no idealidades de la fase vapor ($\hat{\phi}_i \neq 1$). Considere el caso especial donde la fase líquida es una solución ideal y la fase vapor una mezcla de gases no ideal descrita por la ecuación (3.38). Demuestre que las desviaciones respecto a la ley de Raoult para temperatura constante son probablemente *negativas*. Establezca con claridad cualquier suposición y aproximación.

14.12. Calcule un valor numérico para el factor acéntrico ω asociado a:

a) La ecuación de van der Waals; *b*) la ecuación de Redlich/Kwong.

14.13. Partiendo de la ecuación (14.71), deduzca los criterios de estabilidad para las ecuaciones (14.72) y (14.73).

14.14. Un límite superior absoluto de G^E para tener estabilidad de una mezcla binaria equimolar es $G^E = RT \ln 2$. Deduzca este resultado. ¿Cuál es el límite asociado a una mezcla equimolar con N especies?

14.15. Un sistema líquido binario muestra ELL a 25°C. Calcule, a partir de cada uno de los conjuntos de información de miscibilidad siguientes, estimaciones para los parámetros A_{12} y A_{21} en la ecuación de Margules a 25°C:

a) $x_1^\alpha = 0.10$, $x_1^\beta = 0.90$; *b*) $x_1^\alpha = 0.20$, $x_1^\beta = 0.90$; *c*) $x_1^\alpha = 0.10$, $x_1^\beta = 0.80$.

14.16. Resuelva el problema 14.15 para la ecuación de van Laar.

14.17. Considere una mezcla binaria en fase vapor descrita por las ecuaciones (3.38) y (11.62). ¿Bajo qué condiciones (muy improbables) se esperaría que la mezcla se separe en dos fases de vapor inmiscibles?

14.18. Las figuras 14.14, 14.15 y 14.16 se apoyan en las ecuaciones (*A*) y (*F*) del ejemplo 14.5 con C_P^E que se supone *positiva* y conocidas por $C_P^E/R = 3\,x_1x_2$. Grafique las figuras correspondientes para los casos siguientes, en los que C_P^E se supone *negativa*:

a) $$A = \frac{975}{T} - 18.4 + 3\ln T$$

b) $$A = \frac{540}{T} - 17.1 + 3\ln T$$

c) $$A = \frac{1\,500}{T} - 19.9 + 3\ln T$$

14.19. Se ha sugerido que se requiere de un valor para G^E de por lo menos 0.5 RT para la separación de una fase líquido/líquido en un sistema binario. Proporcione alguna justificación para tal enunciado.

14.20. Las especies líquidas puras 2 y 3 son, para fines prácticos, inmiscibles entre sí. La especie líquida 1 es soluble tanto en el líquido 2 como en el líquido 3. Un mol de cada uno de los líquidos 1, 2 y 3 se agitan juntos para formar una mezcla en equilibrio de dos fases líquidas: una fase α que contiene especies 1 y 2, y una fase β que contiene a las especies 1 y 3. ¿Cuáles son las fracciones molares de la especie 1 en las fases α y β, si a la temperatura del experimento las energías de Gibbs de exceso de las fases son conocidas por:

$$\frac{(G^E)^\alpha}{RT} = 0.4\,x_1^\alpha x_2^\alpha \qquad \text{y} \qquad \frac{(G^E)^\beta}{RT} = 0.8\,x_1^\beta x_3^\beta$$

14.21. Como se demuestra en el ejemplo 14.7, la ecuación de Wilson para G^E es incapaz de representar el ELL. Demuestre que la siguiente modificación simple de la ecuación de Wilson:

$$G^E/RT = -C[x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2 \ln(x_2 + x_1\Lambda_{21})]$$

puede representar el ELL. En este caso, C es una constante.

14.22. El vapor de hexafluoruro de azufre SF_6 se usa a presiones de aproximadamente 1 600 kPa como un dieléctrico en grandes interruptores de circuitos primarios en sistemas de transmisión eléctrica. Como líquidos, el SF_6 y H_2O son esencialmente inmiscibles, por lo que es necesario especificar un contenido de humedad en el vapor de SF_6 lo suficientemente baja para que, si ocurre condensación bajo clima frío, no se forme una fase de agua líquida en el sistema. Para una determinación preliminar, suponga que la fase vapor es un gas ideal y prepare el diagrama de fase (figura 14.21*a*) para $H_2O(1)/SF_6(2)$ a 1 600 kPa en el intervalo de composición de hasta 1 000 partes por millón de agua (base mol). Las siguientes ecuaciones aproximadas para las presiones de vapor son adecuadas:

$$\ln P_1^{sat}/\text{kPa} = 19.1478 - \frac{5\,363.70}{T/\text{K}} \qquad \ln P_2^{sat}/\text{kPa} = 14.6511 - \frac{2\,048.97}{T/\text{K}}$$

14.23. En el ejemplo 14.4 se desarrolla un argumento de credibilidad aparente a partir de las ecuaciones de *equilibrio* ELL, para demostrar que las desviaciones positivas respecto al comportamiento de la solución ideal son favorables para la separación de fase líquido/líquido.

a) Use uno de los criterios de estabilidad binaria para lograr la misma conclusión.
b) ¿Es posible *en principio* que un sistema que muestra desviaciones negativas de la idealidad forme dos fases líquidas?

14.24. El tolueno(1) y agua(2) son en esencia inmiscibles como líquidos. Calcule las temperaturas de punto de rocío y las composiciones de las primeras gotas que se forman de líquido, cuando mezclas de vapor de estas especies con fracciones molares $z_1 = 0.2$ y $z_1 = 0.7$ se enfrían a presión constante de 101.33 kPa. ¿Cuál es la temperatura del punto de burbuja y la composición de la última gota de vapor en cada caso? Vea la tabla B.2 del apéndice B para las ecuaciones de presión de vapor.

14.25. El *n*-heptano(1) y el agua(2) son esencialmente inmiscibles como líquidos. Una mezcla de vapor que contiene 65 %mol de agua a 100ºC y 101.33 kPa se enfría lentamente bajo presión constante hasta que la condensación se completa. Construya una gráfica para el proceso que muestre la temperatura en función de la fracción molar de equilibrio para el heptano del vapor residual. Vea la tabla B.2 del apéndice B para las ecuaciones de presión de vapor.

14.26. Considere un sistema binario con las especies 1 y 2, en las que la fase líquida muestra miscibilidad parcial. En las regiones de miscibilidad, la energía de Gibbs de exceso a una temperatura particular se expresa por la ecuación:

$$G^E/RT = 2.25\,x_1x_2$$

Además, las presiones de vapor de las especies puras son:

$$P_1^{sat} = 75\text{ kPa} \qquad \text{y} \qquad P_2^{sat} = 110\text{ kPa}$$

Haciendo las suposiciones habituales para el ELV a baja presión, prepare un diagrama *P-x-y* de este sistema a la temperatura conocida.

14.27. El sistema agua(1)/n-pentano(2)/n-heptano(3) existe como vapor a 101.33 kPa y 100°C con fracciones molares $z_1 = 0.45$, $z_2 = 0.30$, $z_3 = 0.25$. El sistema se enfría lentamente bajo presión constante hasta que se condensa por completo en una fase de agua y una fase de hidrocarburo. Suponiendo que las dos fases líquidas son inmiscibles, que la fase vapor es un gas ideal y que los hidrocarburos obedecen a la ley de Raoult, calcule:

a) La temperatura del punto de rocío de la mezcla y la composición del primer condensado.
b) La temperatura a la cual aparece la segunda fase líquida y su composición inicial.
c) La temperatura de punto de burbuja y la composición de la última burbuja de vapor.

Vea la tabla B.2 del apéndice B para las ecuaciones de presión de vapor.

14.28. Resuelva el problema anterior para las fracciones molares $z_1 = 0.32$, $z_2 = 0.45$, $z_3 = 0.23$.

14.29. El comportamiento del caso 1 para el ESL (sección 14.6) tiene un análogo en el ELV. Desarrolle la analogía.

14.30. Una afirmación respecto al comportamiento del caso II para el ESL (sección 14.6) es que la condición $z_i\gamma_i^s = 1$ corresponde a la inmiscibilidad completa para todas las especies en estado sólido. Demuéstrelo.

14.31. Use los resultados de la sección 14.6 para desarrollar las reglas (aproximadas) empíricas:

a) La solubilidad de un sólido en un solvente líquido se incrementa conforme aumenta T.
b) La solubilidad de un sólido en un solvente líquido es independiente de la identidad de la especie solvente.
c) De dos sólidos con aproximadamente el mismo calor de fusión, el sólido con menor punto de fusión es el más soluble en un solvente líquido determinado a una T conocida?
d) De dos sólidos con puntos de fusión similares, el sólido con el menor calor de fusión es el más soluble en un solvente líquido determinado a una T dada?

14.32. Estime la solubilidad del naftaleno(1) en dióxido de carbono(2) bajo una temperatura de 80°C y presiones hasta de 300 bar. Use el procedimiento descrito en la sección 14.7, con $l_{12} = 0.088$. Compare los resultados con los que se muestran en la figura 14.23. Analice cualquier diferencia. $P_1^{sat} = 0.0102$ bar a 80°C.

14.33. Estime la solubilidad del naftaleno(1) en nitrógeno(2) bajo una temperatura de 35°C y presiones hasta de 300 bar. Use el procedimiento descrito en la sección 14.7, con $l_{12} = 0$. Compare los resultados con los que se muestran en la figura 14.23 para el sistema naftaleno/CO_2 a 35°C con $l_{12} = 0$. Analice cualquier diferencia.

14.34. Las características cualitativas del ESV a presiones altas que muestra la figura 14.23, se determinan a partir de la ecuación de estado para el gas. ¿Hasta dónde estas características se pueden representar en la presión por medio de la ecuación virial de dos términos, ecuación (3.38)?

14.35. La ecuación UNILAN para la adsorción de una especie pura es:

$$n = \frac{m}{2s} \ln\left(\frac{c + Pe^{s}}{c + Pe^{-s}}\right)$$

donde m, s y c son constantes empíricas positivas.

a) Demuestre que la ecuación UNILAN se reduce a la isoterma de Langmuir para $s = 0$. (*Sugerencia*: Aplique la regla de l'Hôpital.)
b) Demuestre que la constante de Henry k para la ecuación UNILAN es:

$$k(\text{UNILAN}) = \frac{m}{cs} \text{ senh } s$$

c) Examine el comportamiento *detallado* de la ecuación UNILAN a presión cero ($P \to 0, n \to 0$).

14.36. En el ejemplo 14.10, la constante de Henry para adsorción k, que se identifica como la ordenada en el origen para una gráfica n / P vs. n, se encontró a partir de un ajuste de curva polinomial de n / P vs. n. Un procedimiento alterno se basa en una gráfica de $\ln(P / n)$ vs. n. Suponga que la ecuación de estado del adsorbato es una serie de potencias en n: $z = 1 + Bn + Cn^2 + \ldots$. Demuestre cómo a partir de una gráfica (o un ajuste de curva polinomial) de $\ln(P / n)$ vs. n se pueden extraer valores de k y de B. [*Sugerencia*: Empiece con la ecuación (14.109).]

14.37. En el desarrollo de la ecuación (14.109) se supone que la fase gas es *ideal*, con $Z = 1$. Suponga para una fase gas *real* que $Z = Z(T, P)$. Establezca la expresión análoga a la ecuación (14.109) que es apropiada para una fase gas real (no ideal). [*Sugerencia*: Empiece con la ecuación (14.105).]

14.38. Use los resultados reportados en el ejemplo 14.10 para trazar gráficas de Π vs. n y z vs. n para el etileno adsorbido en malla molecular de carbón. Analice las gráficas.

14.39. Suponga que la ecuación de estado del adsorbato está dada por $z = (1 - bn)^{-1}$, donde b es una constante. Encuentre la isoterma de adsorción implicada y muestre bajo qué condiciones ésta se reduce a la isoterma de Langmuir.

14.40. Suponga que la ecuación de estado del adsorbato está dada por $z = 1 + \beta n$, donde β es función sólo de T. Encuentre la isoterma de adsorción implicada y muestre bajo qué condiciones ésta se reduce a la isoterma de Langmuir.

14.41. Deduzca el resultado proporcionado en el tercer paso del procedimiento para la predicción de los equilibrios de adsorción por medio de la teoría de la solución adsorbida ideal, al final de la sección 14.8.

14.42. Considere un sistema ternario que contiene soluto de especie 1 y un solvente mezclado (especies 2 y 3). Suponga que:

$$\frac{G^E}{RT} = A_{12}x_1x_2 + A_{13}x_1x_3 + A_{23}x_2x_3$$

Demuestre que la constante de Henry $\mathcal{H}_1$, para la especie 1 en la mezcla solvente se relaciona con las constantes de Henry $\mathcal{H}_{1,2}$ y $\mathcal{H}_{1,3}$ para la especie 1 en los solventes puros por:

$$\ln \mathcal{H}_1 = x_2' \ln \mathcal{H}_{1,2} + x_3' \ln \mathcal{H}_{1,3} - A_{23} x_2' x_3'$$

En este caso, x_2' y x_3' son las fracciones mol libres de soluto:

$$x_2' \equiv \frac{x_2}{x_2 + x_3} \qquad\qquad x_3' \equiv \frac{x_3}{x_2 + x_3}$$

14.43. En principio, es posible que un sistema binario líquido muestre más de una región de ELL para una temperatura en particular. Por ejemplo, el diagrama de solubilidad puede tener dos "islas" vecinas de miscibilidad parcial separadas por una fase homogénea. ¿Cómo se vería en este caso el diagrama ΔG vs. x_1 a T constante? Sugerencia: Vea la figura 14.12 para una mezcla que muestre comportamiento de ELL *normal*.

14.44. Con $\bar{V}_2 = V_2$, la ecuación (14.136) para la presión osmótica se puede representar como una serie de potencias en x_1:

$$\frac{\Pi V_2}{x_1 RT} = 1 + \mathcal{B} x_1 + \mathcal{C} x_1^2 + \cdots$$

Similar en forma a las ecuaciones (3.11) y (3.12), esta serie se conoce como una *expansión virial osmótica*. Demuestre que el segundo coeficiente virial osmótico $\mathcal{B}$ es:

$$\mathcal{B} = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{d^2 \ln \gamma_2}{dx_1^2}\right)_{x_1=0}\right]$$

¿Cuál es el valor de $\mathcal{B}$ para una solución ideal? ¿Cuál es el valor de $\mathcal{B}$ si $G^E = A x_1 x_2$?

14.45. Una corriente de alimentación de proceso líquida F contiene 99% mol de la especie 1 y 1% mol de impurezas, que constituyen la especie 2. El nivel de impurezas se debe reducir a 0.1% mol al poner en contacto la corriente de alimentación con una corriente S de solvente líquido puro o especie 3, en un mezclador/decantador. En esencia, las especies 1 y 3 no se pueden mezclar. Con apego a la "buena química" se espera que la especie 2 se concentre de manera selectiva en la fase solvente.

a) Con las ecuaciones que se dan a continuación determine la proporción requerida de solvente a alimentación n_S/n_F.

b) ¿Cuál es la fracción molar x_2 de impureza en la fase de solvente que deja el mezclador/decantador?

c) ¿Qué es lo "bueno" de la química de este proceso?¿Cuál sería una "mala" química para esta operación respecto a las no idealidades de la fase líquida?

Dados: $\quad G_{12}^E/RT = 1.5\, x_1 x_2 \qquad G_{23}^E/RT = -0.8\, x_2 x_3$

14.46. A 25°C la solubilidad del n-hexano en agua es de 2 ppm (base molar), y la solubilidad de agua en n-hexano es de 520 ppm. Calcule los coeficientes de actividad para las dos especies en ambas fases.

14.47. Una mezcla líquida binaria sólo es parcialmente miscible a 298 K. Si la mezcla se hace homogénea al incrementar la temperatura, ¿cuál debe ser el signo de H^E?

14.48. La volatilidad relativa α_{12} usualmente se utiliza en aplicaciones que involucran EVL binario. En particular (véase el ejemplo 10.3) sirve como un fundamento para evaluar la posibilidad de azeotropía binaria.

a) Desarrolle una expresión para α_{12} basada en las ecuaciones (14.1) y (14.2).

b) Adaptar la expresión para los límites de composición $x_1 = y_1 = 0$, y $x_1 = y_1 = 1$. Haga la comparación con el resultado obtenido de la ley de Raoult modificada, ecuación (10.5). La diferencia entre los resultados refleja los efectos de las no idealidades de la fase vapor.

c) También adapte los resultados del inciso *b*) para el caso donde la fase vapor es una solución ideal de gases reales.

14.49. Aunque los datos EVL isotérmicos son preferidos para la extracción de coeficientes de actividad, en la literatura existe un gran conjunto de buenos datos isobáricos. Para un conjunto de datos isobáricos binarios T - x_1 - y_1 es posible extraer valores puntuales de γ_i mediante la ecuación (14.1):

$$\gamma_i(x, T_k) = \frac{y_i \Phi_i(T_k, P, y) P}{x_i P_i^{\text{sat}}(T_k)}$$

En este caso, en la lista variable de γ_i se reconoce una dependencia primaria de x y T; además, la dependencia de la presión por lo regular es despreciable. La notación T_k enfatiza que la temperatura varía con la información de cada punto a través del intervalo de composición, y los coeficientes de actividad calculados están a diferentes temperaturas. No obstante, el objetivo habitual de la correlación y reducción de datos EVL es desarrollar una expresión apropiada para G^E/RT a una sola temperatura T. Se necesita un procedimiento para *corregir* cada coeficiente de actividad para una T, así que es seleccionada cerca del promedio para el conjunto de datos. Si se tiene disponible una correlación para $H^E(x)$ en, o bien, cerca de esta T, muestre que los valores de γ_i corregidos para T pueden estimarse mediante la expresión:

$$\gamma_i(x, T) = \gamma_i(x, T_k) \exp\left[\frac{-\bar{H}_i^E}{RT}\left(\frac{T}{T_k} - 1\right)\right]$$

14.50. ¿Cuáles son las contribuciones relativas de los diversos términos en la expresión de gamma/phi para EVL? Una manera de abordar la pregunta es por medio del cálculo de los coeficientes de actividad para un solo punto de la información del EVL binario mediante la ecuación (14.1):

$$\gamma_i = \underbrace{\frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}}_{(A)} \cdot \underbrace{\frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}}}_{(B)} \cdot \underbrace{\frac{f_i^{\text{sat}}}{f_i}}_{(C)}$$

El término (A) es el valor que seguiría de la ley de Raoult modificada; el término (B) toma en cuenta las no idealidades de la fase vapor; el término (C) es el factor de Poynting [véase la ecuación (11.44)]. Utilice la información de un solo punto que se proporciona a continuación para el sistema butanonitrilo(1)/benceno(2) a 318.15 K con el fin de evaluar todos los términos para $i = 1$ e $i = 2$. Discuta los resultados.

Datos EVL: $P = 0.20941$ bar, $x_1 = 0.4819$, $y_1 = 0.1813$

Datos auxiliares: $P_1^{\text{sat}} = 0.07287$ bar, $P_2^{\text{sat}} = 0.29871$ bar

$B_{11} = -7,993$ cm^3 mol^{-1}, $B_{22} = -1,247$ cm^3 mol^{-1},

$B_{12} = -2,089$ cm^3 mol^{-1}, $V_1^l = 90$ cm^3 mol^{-1}, $V_2^l = 92$ cm^3 mol^{-1}

14.51. La *curva espinodal* para un sistema líquido binario es el lugar de los estados para los cuales

$$\frac{d^2(\Delta G/RT)}{dx_1^2} = 0 \qquad (T, P \text{ constantes})$$

De este modo, separa las regiones de estabilidad de las de inestabilidad con respecto a la partición de fase líquido/líquido. Para una T dada, naturalmente hay dos composiciones espinodales (si es que hay alguna). Son la misma a la temperatura superior de inmiscibilidad. En la curva II de la figura 14.12 hay un par de composiciones entre $x_1{}^\alpha$ y $x_1{}^\beta$ que corresponden a la curvatura cero.

Supongamos que una mezcla líquida está descrita mediante la ecuación simétrica

$$\frac{G^E}{RT} = A(T)x_1x_2$$

a) Encuentre una expresión para las composiciones espinodales como función de $A(T)$.

b) Suponga que $A(T)$ es la expresión empleada para generar la figura (14.15). Trace en una sola gráfica la curva de solubilidad y la curva espinodal. Discuta los resultados.

14.52. Dos modelos especiales de comportamiento de solución líquida son la *solución regular*, para la cual $S^E = 0$ en todo lugar; y la *solución atérmica* para la cual $H^E = 0$ en todo lugar.

a) Ignore la dependencia de G^E con P para demostrar que para una solución regular,

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{F_R(x)}{RT}$$

b) Ignore la dependencia de G^E con P para demostrar que para una solución atérmica,

$$\frac{G^E}{RT} = F_A(x)$$

c) Supongamos que G^E/RT esté descrita por la ecuación simétrica

$$\frac{G^E}{RT} = A(T)x_1x_2$$

De los incisos *a*) y *b*), concluimos que

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\alpha}{RT}x_1x_2 \quad \text{(regular)} \qquad (A)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \beta x_1x_2 \quad \text{(atérmica)} \qquad (B)$$

donde α y β son *constantes*. ¿Cuáles son las sugerencias de las ecuaciones (A) y (B) con respecto a las formas de los diagramas de solubilidad pronosticados para LLE? De la ecuación (A) encuentre una expresión para la temperatura superior de inmiscibilidad y muestre que debe ser una temperatura *superior* de inmiscibilidad.

Sugerencia: Véase el ejercicio 14.5 para una guía numérica.

14.53. Muchos fluidos podrían utilizarse como una variedad de solventes para procesos de separación supercrítica (sección 14.7). Pero las dos selecciones más populares parecen ser el dióxido de carbono y el agua. ¿Por qué? Discuta los puntos a favor y en contra del uso del CO_2 frente al H_2O como un solvente supercrítico.

14.54. Genere diagramas P-x_1-y_1 a 100°C para cada uno de los sistemas que se identifican al final. Fundamente los coeficientes de actividad en la ecuación de Wilson, ecuaciones (12.19). Utilice dos procedimientos: *i*) la ley de Raoult modificada, ecuación (10.5) y *ii*) la aproximación gamma/phi, ecuación (14.1), con Φ_i dada por la ecuación (14.2). Trace los resultados para ambos procedimientos en la misma gráfica. Realice sus comparaciones y discusiones sobre el ejercicio.

Fuentes de datos: Para P_i^{sat} haga uso de la tabla B.2. Para las no idealidades de la fase vapor utilice el material del capítulo 3; suponga que la fase vapor es una solución (aproximadamente) ideal. Se proporcionan los parámetros estimados de la ecuación de Wilson para cada sistema.

a) Benceno(1)/tetracloruro de carbono(2): $\Lambda_{12} = 1.0372$, $\Lambda_{21} = 0.8637$
b) Benceno(1)/ciclohexano(2): $\Lambda_{12} = 1.0773$, $\Lambda_{21} = 0.7100$
c) Benceno(1)/*n*-heptano(2): $\Lambda_{12} = 1.2908$, $\Lambda_{21} = 0.5011$
d) Benceno(1)/*n*-hexano(2): $\Lambda_{12} = 1.3684$, $\Lambda_{21} = 0.4530$
e) Tetracloruro de carbono(1)/ciclohexano(2): $\Lambda_{12} = 1.1619$, $\Lambda_{21} = 0.7757$
f) Tetracloruro de carbono(1)/*n*-heptano(2): $\Lambda_{12} = 1.5410$, $\Lambda_{21} = 0.5197$
g) Tetracloruro de carbono(1)/*n*-hexano(2): $\Lambda_{12} = 1.2839$, $\Lambda_{21} = 0.6011$
h) Ciclohexano(1)/*n*-heptano(2): $\Lambda_{12} = 1.2996$, $\Lambda_{21} = 0.7046$
i) Ciclohexano(1)/*n*-hexano(2): $\Lambda_{12} = 1.4187$, $\Lambda_{21} = 0.5901$

Capítulo 15

Análisis termodinámico de procesos

El propósito de este capítulo es presentar un método para el análisis de procesos prácticos desde la perspectiva de la termodinámica. Es una extensión de los conceptos de *trabajo ideal* y *trabajo perdido* presentados en las secciones 5.8 y 5.9.

Los procesos irreversibles reales son sometidos al análisis termodinámico. El propósito de tal análisis es para establecer cómo se utiliza o se presenta la energía de manera eficiente, y exhibir de manera cuantitativa el efecto de la ineficacia de cada etapa de un proceso. El costo de energía es de interés en cualquier operación de fabricación, y la primera etapa en cualquier intento de reducir los requerimientos de energía, es decidir dónde y en qué medida la energía se desperdicia a través de las irreversibilidades del proceso. El tratamiento, en este caso, se limita a los procesos de flujo en estado estacionario, debido a su predominio en la práctica industrial.

15.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE PROCESOS DE FLUJO EN ESTADO ESTACIONARIO

Muchos procesos están constituidos de cierto número de etapas, y en consecuencia los cálculos del trabajo perdido se realizan por separado para cada etapa. Mediante la ecuación (5.34),

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \dot{S}_G$$

Para una sola temperatura en los alrededores T_σ, al sumar todas las etapas de un proceso se da:

$$\sum \dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \sum \dot{S}_G$$

Al dividir la primera ecuación entre la última produce:

$$\frac{\dot{W}_{\text{perdido}}}{\sum \dot{W}_{\text{perdido}}} = \frac{\dot{S}_G}{\sum \dot{S}_G}$$

En estos términos, un análisis del trabajo perdido, que se realiza por medio del cálculo de la fracción que representa cada término individual de trabajo perdido con respecto al trabajo total, es el mismo que un análisis de la rapidez de generación de entropía, preparado por la expresión de cada término individual de generación

de entropía como una fracción de la suma de todos los términos de generación de entropía. Recuerde que son positivos todos los términos de esta ecuación (página 182).

Una alternativa al análisis del trabajo perdido o generación de entropía es un análisis del trabajo. Debido a esto, la ecuación (5.31) se convierte en:

$$\sum \dot{W}_{\text{perdido}} = \dot{W}_s - \dot{W}_{\text{ideal}} \tag{15.1}$$

Para un proceso que requiere trabajo, son positivas todas estas cantidades de trabajo, y $\dot{W}_s > \dot{W}_{\text{ideal}}$. La ecuación anterior se escribe como:

$$\boxed{\dot{W}_s = \dot{W}_{\text{ideal}} + \sum \dot{W}_{\text{perdido}}} \tag{15.2}$$

Un análisis del trabajo expresa cada término de trabajo individual en el lado derecho de la ecuación, como una fracción de $\dot{W}_s$.

Para un proceso que produce trabajo, $\dot{W}_s$ y $\dot{W}_{\text{ideal}}$ son negativos, y $|\dot{W}_{\text{ideal}}| > |\dot{W}_s|$. Por lo tanto, la ecuación (15.1) se escribe mejor como:

$$\boxed{|\dot{W}_{\text{ideal}}| = |\dot{W}_s| + \sum \dot{W}_{\text{perdido}}} \tag{15.3}$$

Un análisis del trabajo expresa cada uno de los términos individuales del trabajo en el lado derecho, como una fracción de $|\dot{W}_{\text{ideal}}|$. No es viable efectuar un análisis si el proceso es ineficiente de modo que $\dot{W}_{\text{ideal}}$ sea negativo, lo cual indica que el proceso produce trabajo, pero $\dot{W}_s$ es positivo, lo que indica que el proceso, en efecto, requiere trabajo. Existe siempre la posibilidad de realizar un análisis del trabajo perdido o de generación de entropía.

Ejemplo 15.1

Las condiciones de operación de una central termoeléctrica se describen en el ejemplo 8.1, incisos *b*) y *c*). Además, el vapor es generado en una unidad de horno/caldera, donde se quema por completo el metano para producir CO_2 y H_2O con 25% de exceso de aire. Los gases de combustión que abandonan el horno tienen una temperatura de 460 K, y T_σ = 298.15 K. Realice un análisis termodinámico de la central mencionada.

Solución 15.1

La figura 15.1 exhibe un diagrama de flujo de la central o planta de energía. Las condiciones y propiedades de los puntos clave en el ciclo de vapor, que se toman del ejemplo 8.1, se enumeran en la tabla siguiente:

Punto	Estado del vapor	t/°C	P/kPa	H/kJ kg^{-1}	S/kJ kg^{-1}K^{-1}
1	Líquido subenfriado	45.83	8 600	203.4	0.6580
2	Vapor sobrecalentado	500	8 600	3 391.6	6.6858
3	Vapor húmedo, $x = 0.9378$	45.83	10	2 436.0	7.6846
4	Líquido saturado	45.83	10	191.8	0.6493

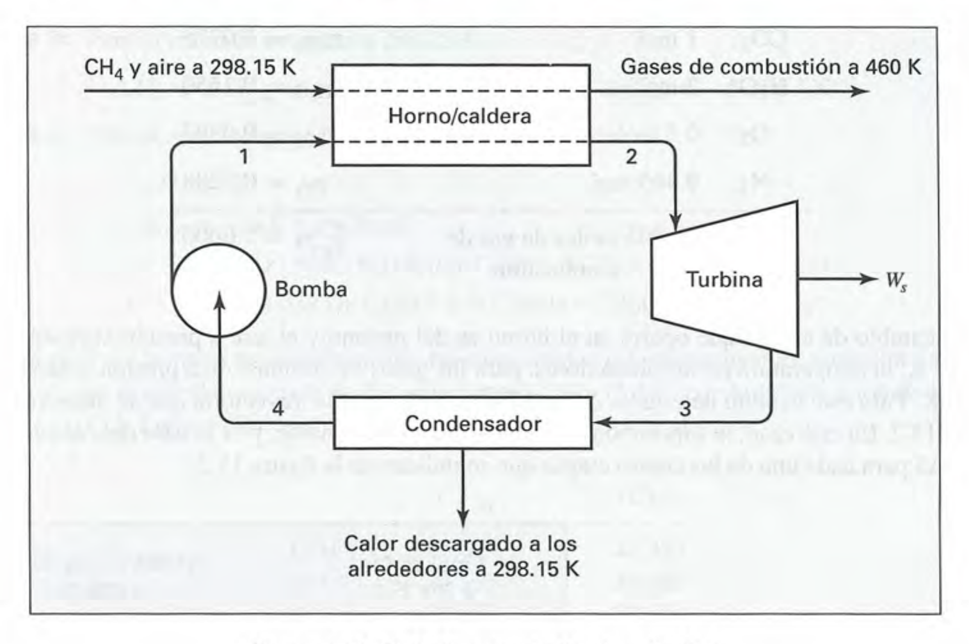


Figura 15.1: Ciclo de potencia del ejemplo 15.1.

Ya que el vapor se somete a un proceso cíclico, los únicos cambios que necesitan considerarse para el cálculo del trabajo ideal son los correspondientes a los gases que pasan a través del horno. La reacción que ocurre es:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Para esta reacción, los información de la tabla C.4 proporciona:

$$\Delta H^\circ_{298} = -393\,509 + (2)(-241\,818) - (-74\,520) = -802\,625 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -394\,359 + (2)(-228\,572) - (-50\,460) = -801\,043 \text{ J}$$

De donde,
$$\Delta S^\circ_{298} = \frac{\Delta H^\circ_{298} - \Delta G^\circ_{298}}{298.15} = -5.306 \text{ J K}^{-1}$$

Con base en 1 mol de metano que se quema con 25% de exceso de aire, el aire que entra en el horno contiene:

O_2: (2)(1.25) = 2.5 mol

N_2: (2.5)(79/21) = 9.405 mol

Total: 11.905 moles de aire

Después de completar la combustión del metano, el gas de combustión contiene:

CO_2:	1 mol	$y_{CO_2} = 0.0775$
H_2O:	2 mol	$y_{H_2O} = 0.1550$
O_2:	0.5 mol	$y_{O_2} = 0.0387$
N_2:	9.405 mol	$y_{N_2} = 0.7288$
Total:	12.905 moles de gas de combustión	$\sum y_i = 1.0000$

El cambio de estado que ocurre en el horno es del metano y el aire a presión atmosférica y 298.15 K, la temperatura de los alrededores, para los gases de combustión a presión atmosférica y 460 K. Para este cambio de estado, ΔH y ΔS se calculan por la trayectoria que se muestra en la figura 15.2. En este caso, la suposición de gases ideales es razonable, y es la base del cálculo para ΔH y ΔS para cada una de las cuatro etapas que se indican en la figura 15.2.

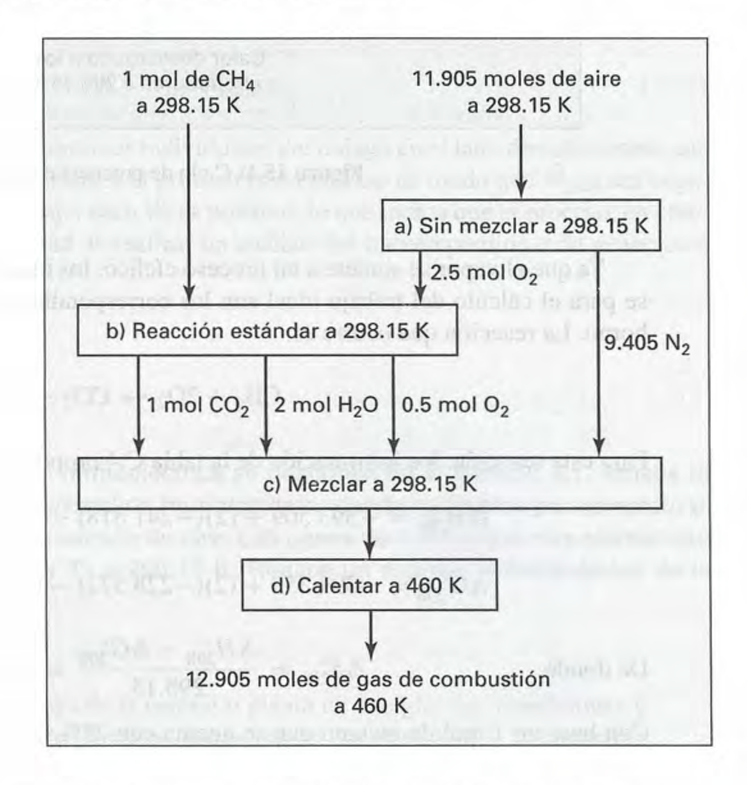


Figura 15.2: Trayectoria de cálculo para el proceso de combustión del ejemplo 15.1.

***Etapa a*:** Para el aire que entran *sin mezclar*, las ecuaciones (12.37) y (12.35) con cambio de signo dan:

$$\Delta H_a = 0$$

$$\Delta S_a = nR \sum_i y_i \ln y_i$$

$$= (11.905)(8.314)(0.21 \ln 0.21 + 0.79 \ln 0.79) = -50.870 \text{ J K}^{-1}$$

Etapa *b*: Para la reacción estándar a 298.15 K,

$$\Delta H_b = \Delta H^\circ_{298} = -802\,625 \text{ J} \qquad \Delta S_b = \Delta S^\circ_{298} = -5.306 \text{ J K}^{-1}$$

Etapa *c*: Para el *mezclado* que forma el gas de combustión,

$$\begin{aligned} \Delta H_c &= 0 \\ \Delta S_c &= -nR \textstyle\sum_i y_i \ln y_i \\ &= -(12.905)(8.314)(0.0775 \ln 0.0775 + 0.1550 \ln 0.1550 \\ &\quad + 0.0387 \ln 0.0387 + 0.7288 \ln 0.7288) = 90.510 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

Etapa *d*: Para la etapa de calentamiento, las capacidades caloríficas medias entre 298.15 y 460 K se calculan a través de las ecuaciones (4.8) y (5.17), con la información de la tabla C.1. Los resultados en J mol^{-1} K^{-1} se resumen a continuación:

	$\langle C_P \rangle_H$	$\langle C_P \rangle_S$
CO_2	41.649	41.377
H_2O	34.153	34.106
N_2	29.381	29.360
O_2	30.473	30.405

Cada capacidad calorífica individual se multiplica por el número de moles de las especies en el gas de combustión, y los productos se suman para todas las especies. Esto nos da las capacidades caloríficas medias totales para los 12.905 mol de la mezcla:

$$\langle C^t_P \rangle_H = 401.520 \qquad \text{y} \qquad \langle C^t_P \rangle_S = 400.922 \text{ J K}^{-1}$$

Por lo tanto,

$$\Delta H_d = \langle C^t_P \rangle_H (T_2 - T_1) = (401.520)(460 - 298.15) = 64\,986 \text{ J}$$

$$\Delta S_d = \langle C^t_P \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} = 400.922 \ln \frac{460}{298.15} = 173.852 \text{ J K}^{-1}$$

Para el proceso total sobre la base de 1 mol de CH_4 quemado,

$$\Delta H = \sum \Delta H_i = 0 - 802\,625 + 0 + 64\,986 = -737\,639 \text{ J}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S_i = -50.870 - 5.306 + 90.510 + 173.852 = 208.186 \text{ J K}^{-1}$$

De modo que, $\qquad \Delta H = -737.64 \text{ kJ} \qquad \Delta S = 0.2082 \text{ kJ K}^{-1}$

La relación de vapor que se encuentra en el ejemplo 8.1 es $\dot{m} = 84.75$ kg s^{-1}. El balance energético para la unidad del horno/caldera, donde el calor se transfiere de los gases de combustión al vapor, permite el cálculo de la proporción de metano que entra $\dot{n}_{CH_4}$:

$$(84.75)(3\,391.6 - 203.4) + \dot{n}_{CH_4}(-737.64) = 0$$

de donde, $$\dot{n}_{CH_4} = 366.30 \text{ mol s}^{-1}$$

El trabajo ideal del proceso, se da por la ecuación (5.26):

$$\dot{W}_{\text{ideal}} = 366.30[-737.64 - (298.15)(0.2082)] = -292.94 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

o $$\dot{W}_{\text{ideal}} = -292.94 \times 10^3 \text{ kW}$$

La rapidez de generación de entropía en cada una de las cuatro unidades de la planta de energía se calcula por la ecuación (5.22), y en seguida el trabajo perdido se obtiene mediante la ecuación (5.34).

- *Horno/caldera*: Se supone que no se presenta transferencia de calor desde el horno/caldera hacia los alrededores; en consecuencia, $\dot{Q} = 0$. El término $\Delta(S\dot{m})_{\text{fs}}$ es simplemente la suma de los cambios de entropía de las dos corrientes que se multiplican por sus relaciones de flujo de masa:

$$\dot{S}_G = (366.30)(0.2082) + (84.75)(6.6858 - 0.6580) = 587.12 \text{ kJ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

o $$\dot{S}_G = 587.12 \text{ kW K}^{-1}$$

y $$\dot{W}_{\text{perdido}} = T_\sigma \dot{S}_G = (298.15)(587.12) = 175.05 \times 10^3 \text{ kW}$$

- *Turbina*: Para la operación adiabática,

$$\dot{S}_G = (84.75)(7.6846 - 6.6858) = 84.65 \text{ kW K}^{-1}$$

y $$\dot{W}_{\text{perdido}} = (298.15)(84.65) = 25.24 \times 10^3 \text{ kW}$$

- *Condensador*: El condensador transfiere calor a partir de la condensación del vapor hacia los alrededores a 298.15 K en una cantidad que se determina en el ejemplo 8.1:

$$\dot{Q}\text{ (condensador)} = -190.2 \times 10^3 \text{ kJ s}^{-1}$$

Así, $$\dot{S}_G = (84.75)(0.6493 - 7.6846) + \frac{190\,200}{298.15} = 41.69 \text{ kW K}^{-1}$$

y $$\dot{W}_{\text{perdido}} = (298.15)(41.69) = 12.32 \times 10^3 \text{ kW}$$

- *Bomba*: En vista de que la bomba funciona de modo adiabático,

$$\dot{S}_G = (84.75)(0.6580 - 6.6493) = 0.74 \text{ kW K}^{-1}$$

y $$\dot{W}_{\text{perdido}} = 0.22 \times 10^3 \text{ kW}$$

El análisis de generación de entropía es:

	kW K^{-1}	Porcentaje de $\sum \dot{S}_G$
$\dot{S}_G$(horno/caldera)	587.12	82.2
$\dot{S}_G$(turbina)	84.65	11.9
$\dot{S}_G$(condensador)	41.69	5.8
$\dot{S}_G$(bomba)	0.74	0.1
$\sum \dot{S}_G$	714.20	100.0

Un análisis de trabajo se efectúa conforme la ecuación (15.3):

$$|\dot{W}_{\text{ideal}}| = |\dot{W}_s| + \sum \dot{W}_{\text{perdido}}$$

Los resultados de dicho análisis son:

	kW	Porcentaje de $|\dot{W}_{\text{ideal}}|$
$|\dot{W}_s|$ (del ejemplo 8.1)	80.00×10^3	27.3($=\eta_t$)
$\dot{W}_{\text{perdido}}$ (horno/caldera)	75.05×10^3	59.8
$\dot{W}_{\text{perdido}}$ (turbina)	25.24×10^3	8.6
$\dot{W}_{\text{perdido}}$ (condensador)	12.43×10^3	4.2
$\dot{W}_{\text{perdido}}$ (bomba)	0.22×10^3	0.1
$|\dot{W}_{\text{ideal}}|$	292.94×10^3	100.0

La eficiencia termodinámica de la planta de energía es de 27.3%, y la principal fuente de ineficiencia es el horno/caldera. El proceso de combustión por sí mismo explica la mayor parte de la entropía generada en esta unidad y el resto es el resultado de transferencia térmica a través de las diferencias de temperatura finitas.

Ejemplo 15.2

El metano se transforma en líquido en un sistema sencillo de Linde, como se enseña en la figura 15.3. El metano entra al compresor a 1 bar y 300 K, y después de la compresión a 60 bar se enfría de nuevo a 300 K. El producto es metano como líquido saturado a 1 bar. El metano sin licuar, también a 1 bar, se regresa a través de un intercambiador de calor, donde se calienta a 295 K por medio del metano de alta presión. Se supone que existe pérdida de calor de 5 kJ en el intercambiador de calor por cada kilogramo de metano que entra al compresor. Suponga que las pérdidas de calor de otras partes del licuador son despreciables. Haga un análisis termodinámico del proceso para una temperatura en los alrededores de $T_\sigma = 300$ K.

Solución 15.2

Se supone que la compresión del metano desde 1 hasta 60 bar se lleva a cabo en una máquina de tres etapas con enfriamiento intermedio y de salida a 300 K y una eficiencia del compresor de 75%. El trabajo real de esta compresión se estima en 1 000 kJ por kilogramo de metano. La fracción del metano que se licua, z, se calcula por medio de un balance energético:

$$H_4 z + H_6(1 - z) - H_2 = Q$$

donde Q es la pérdida de calor hacia los alrededores. Al resolver para z resulta

$$z = \frac{H_6 - H_2 - Q}{H_6 - H_4} = \frac{1\,188.9 - 1\,140.0 - 5}{1\,188.9 - 285.4} = 0.0486$$

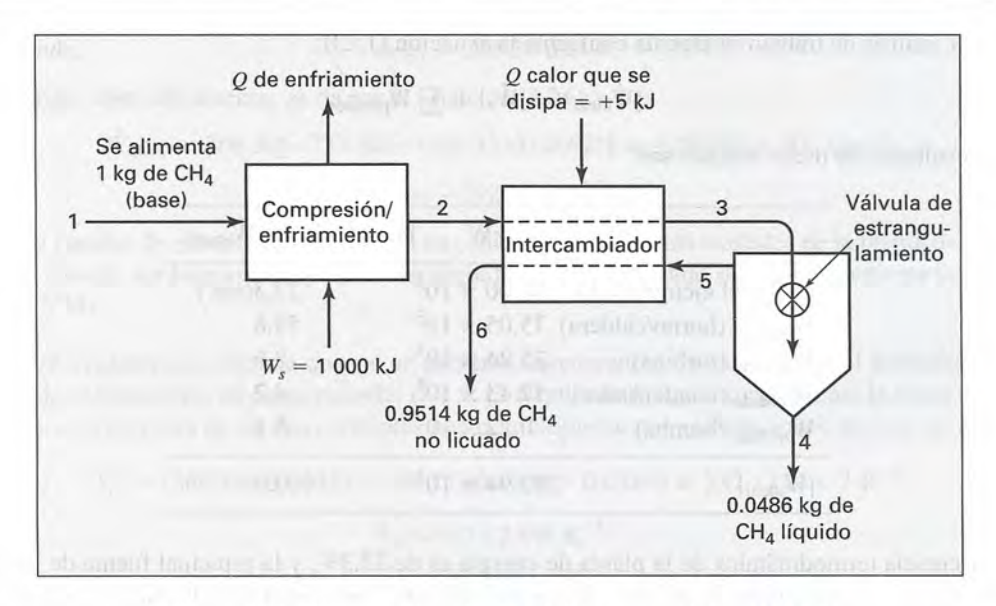


Figura 15.3: Sistema de licuefacción de Linde para el ejemplo 15.2.

Este resultado se puede comparar con el valor de 0.0541 que se obtuvo en el ejemplo 9.3 para las mismas condiciones de operación, sólo que sin pérdida de calor.

Las propiedades en los diversos puntos clave del proceso, que se dan en la siguiente tabla, se encuentran disponibles como información o se calculan por métodos estándar. La información es de Perry y Green.[1] La base para todos estos cálculos es 1 kg de metano entrando en el proceso, y todas las relaciones de flujo de masa se expresan sobre esta base.

Punto	Estado del CH_4	T/K	P/bar	H/kJ kg^{-1}	S/kJ kg^{-1}K^{-1}
1	Vapor sobrecalentado	300.0	1	1 199.8	11.629
2	Vapor sobrecalentado	300.0	60	1 140.0	9.359
3	Vapor sobrecalentado	207.1	60	772.0	7.798
4	Líquido saturado	111.5	1	285.4	4.962
5	Vapor saturado	111.5	1	796.9	9.523
6	Vapor sobrecalentado	295.0	1	1 188.9	11.589

El trabajo ideal depende de todos los cambios que ocurren en el metano a medida que pasa a través del licuador. Al aplicarse la ecuación (5.25) se obtiene:

$$\begin{aligned}\dot{W}_{\text{ideal}} &= \Delta(H\dot{m})_{\text{fs}} - T_\sigma \Delta(S\dot{m})_{\text{fs}} \\ &= [(0.0486)(285.4) + (0.9514)(1,188.9) - 1,199.8] \\ &\quad - (300)[(0.0486)(4.962) + (0.9514)(11.589) - 11.629] = 53.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

[1] R. H. Perry y D. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7a. edición, páginas 2-251 y 2-253, McGraw-Hill, Nueva York, 1997.

La rapidez de generación de entropía y el trabajo perdido para cada etapa individual del proceso se calculan por medio de las ecuaciones (5.33) y (5.34).

- *Compresión/enfriamiento*: La transferencia térmica para esta etapa se calcula del balance energético:

$$\dot{Q} = \Delta H - \dot{W}_s = (H_2 - H_1) - \dot{W}_s$$
$$= (1\,140.0 - 1\,199.8) - 1\,000 = -1\,059.8 \text{ kJ}$$

Además,
$$\dot{S}_G = S_2 - S_1 - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}$$
$$= 9.359 - 11.629 + \frac{1\,059.8}{300} = 1.2627 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (300)(1.2627) = 378.8 \text{ kJ kg}^{-1}$$

- *Intercambiador*: Con $\dot{Q}$ igual al calor disipado,

$$\dot{S}_G = (S_6 - S_5)(1 - z) + (S_3 - S_2)(1) - \frac{\dot{Q}}{T_\sigma}$$

Por lo tanto,
$$\dot{S}_G = (11.589 - 9.523)(0.9514) + (7.798 - 9.359) - \frac{5}{300}$$
$$= 0.3879 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (300)(0.3879) = 116.4 \text{ kJ kg}^{-1}$$

- *Estrangulador*: Para la operación adiabática del estrangulador y el separador,

$$\dot{S}_G = S_4 z + S_5(1 - z) - S_3$$
$$= (4.962)(0.0486) + (9.523)(0.9514) - 7.798$$
$$= 1.5033 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\dot{W}_{\text{perdido}} = (300)(1.5033) = 451.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

El análisis de la generación de entropía es:

	kJ kg^{-1} K^{-1}	Porcentaje de $\sum \dot{S}_G$
$\dot{S}_G$(compresión/enfriamiento)	1.2627	40.0
$\dot{S}_G$(intercambiador)	0.3879	12.3
$\dot{S}_G$(estrangulador)	1.5033	47.7
$\sum \dot{S}_G$	3.1539	100.0

El análisis del trabajo, con base en la ecuación (15.2) es:

	kW kg^{-1}	Porcentaje de $\dot{W}_s$
$\dot{W}_{ideal}$	53.8	5.4(=η_t)
$\dot{W}_{perdido}$ (compresión/enfriamiento)	378.8	37.9
$\dot{W}_{perdido}$ (intercambiador)	116.4	11.6
$\dot{W}_{perdido}$ (estrangulador)	451.0	45.1
	1 000.0	100.0

La mayor pérdida ocurre en la etapa de estrangulamiento. Sustituyendo este proceso altamente irreversible por una turbina, se obtiene un considerable incremento en la eficiencia.

A partir del punto de vista de la conservación de energía, la eficiencia termodinámica de un proceso debe ser la mayor posible y la generación de entropía o trabajo perdido debe reducirse tanto como sea posible. El diseño final depende en gran medida de consideraciones económicas, y el costo de la energía es un factor importante. El análisis termodinámico de un proceso específico muestra las ubicaciones de las principales ineficiencias, y por lo tanto para lograr beneficios, las piezas del equipo o las etapas en el proceso que pueden ser modificadas o reemplazadas. De cualquier modo, esta manera de análisis no proporciona la clave respecto a la naturaleza de los cambios que deben realizarse. Simplemente muestra que en el diseño actual existe un desperdicio de energía y que existen posibilidades de mejora. Una función del ingeniero químico es tratar de concebir un proceso mejor y utilizar el ingenio para mantener bajos los costos operativos, al igual que los gastos de capital. Naturalmente, cada proceso planeado otra vez debe ser analizado para establecer las mejoras que han sido propuestas.

PROBLEMAS

15.1. Una planta se alimenta de agua a 70(°F), la enfría a 32(°F), y la congela a esta temperatura, produciendo $1(lb_m)(s)^{-1}$ de hielo. Se disipa calor a 70(°F). El calor de fusión del agua es de $143.3(Btu)(lb_m)^{-1}$.

a) ¿Cuál es $\dot{W}_{ideal}$ para este proceso?
b) ¿Cuál es el requerimiento de potencia para una simple bomba de calor de Carnot que funciona entre 32 y 70(°F)? ¿Cuál es la eficiencia termodinámica de este proceso? ¿Cuáles son sus características irreversibles?
c) ¿Cuál es el requerimiento energético si se utiliza un ciclo ideal de refrigeración por compresión de vapor de tetrafluoroetano? En este caso, *ideal* significa compresión isentrópica, rapidez de enfriamiento de agua infinita en el condensador, y fuerzas impulsoras mínimas de transferencia térmica, en el evaporador y condensador, de 0(°F). ¿Cuál es la eficiencia termodinámica de este proceso? ¿Cuáles son sus características irreversibles?

d) ¿Cuál es el requerimiento de potencia de un ciclo de compresión de vapor de tetrafluoroetano, para el cual la eficiencia del compresor es de 75%, las diferencias mínimas de temperatura en el evaporador y el condensador son 8(°F), y el agua de enfriamiento eleva su temperatura en el condensador en 20(°F)? Realice un análisis termodinámico de este proceso.

15.2. Considere un proceso de flujo estable en el cual tiene lugar la siguiente reacción en fase gas: $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$. Los alrededores están a 300 K.

a) ¿Cuál es el W_{ideal} cuando los reactivos entran en el proceso como monóxido de carbono puro y como aire que contiene la cantidad estequiométrica de oxígeno, ambas sustancias se hallan a 25°C y 1 bar, y los productos de combustión completa abandonan el proceso en las mismas condiciones?

b) El proceso global es exactamente el mismo que en *a*), pero en este caso el CO se quema en un reactor adiabático a 1 bar. ¿Cuál es el W_{ideal} para el proceso de enfriamiento de los gases de combustión a 25°C?, ¿cuál es la característica irreversible del proceso global?, ¿cuál es su eficiencia termodinámica?, ¿cuál ha sido el incremento de entropía? y ¿por cuánto?

15.3. Una planta tiene disponible vapor saturado a 2 700 kPa, pero recibe un uso limitado para este vapor. De preferencia, se requiere vapor a 1 000 kPa. Además se encuentra disponible vapor saturado a 275 kPa. La sugerencia es que el vapor a 275 kPa se comprima a 1 000 kPa, utilizando el trabajo de expansión del vapor de 2 700 kPa a 1 000 kPa. Por lo tanto serían mezcladas las dos corrientes a 1 000 kPa. Determine las proporciones por las cuales se suministra el vapor a cada presión inicial para proporcionar el suficiente vapor a 1 000 kPa, de tal modo que después de su condensación a líquido saturado, libere una cantidad de calor de 300 kJ s^{-1}.

a) Si el proceso se realiza de una manera completamente reversible.

b) Si el vapor de presión alta se expande en una turbina con una eficiencia de 78%, y el vapor a la presión más baja se comprime en una máquina con una eficiencia de 75%. Realice un análisis termodinámico de este proceso.

15.4. Lleve a cabo un análisis termodinámico del ciclo de refrigeración del ejemplo 9.1*b*).

15.5. Efectúe el análisis termodinámico del ciclo de refrigeración descrito en una de las partes del problema 9.9. Suponga que el efecto de refrigeración mantiene un depósito de calor a una temperatura de 10(°F) por encima de la temperatura de evaporación y que T_σ es 10(°F) menor a la temperatura de condensación.

15.6. Realice un análisis termodinámico del ciclo de refrigeración descrito en el primer párrafo del problema 9.12. Suponga que el efecto de refrigeración mantiene un depósito de calor a una temperatura de 10(°F) por encima de la temperatura de evaporación y que T_σ es 10(°F) menor a la temperatura de condensación.

15.7. Una solución coloidal ingresa a un evaporador de simple efecto a 100°C. El agua se vaporiza de la solución, lo que produce una solución más concentrada y 0.5 kg s^{-1} de vapor a 100°C. Este vapor se comprime y se envía a los serpentines de calentamiento del evaporador para suministrar el calor requerido para esta operación. Para una fuerza impulsora mínima de 10° C, para la transferencia de

calor a través de los serpentines del evaporador, para una eficiencia del compresor de 75% y para su operación adiabática, ¿cuál es el estado del vapor que sale de los serpentines de calentamiento del evaporador? Para una temperatura de los alrededores de 300 K, realice un análisis termodinámico del proceso.

15.8. Realice un análisis termodinámico del proceso descrito en el problema 8.8. $T_\sigma = 80$ (°F).

15.9. Lleve a cabo un análisis termodinámico del proceso descrito en el ejemplo 9.3. $T_\sigma = 295$ K.

Capítulo 16

Introducción a la termodinámica molecular

La termodinámica clásica es una ciencia deductiva, en la cual las características generales del comportamiento del sistema macroscópico surgen de algunas leyes y postulados. De cualquier modo, la aplicación práctica de la termodinámica requiere valores para las propiedades de especies químicas individuales y sus mezclas. Es posible que esto se presente ya sea como información numérica (por ejemplo, tablas de vapor de agua) o como ecuaciones de correlación (por ejemplo, una ecuación de estado PVT y las expresiones para la dependencia de la temperatura de las capacidades térmicas de gas ideal).

La fuente acostumbrada de los valores de la propiedad es experimental. Por ejemplo, la ecuación de estado de gas ideal se deduce como una manifestación del comportamiento volumétrico que se observa de los gases a baja presión. De igual manera, la regla empírica de que $C_P \approx 29$ J mol^{-1} K^{-1} para gases diatómicos a temperaturas naturales, se fundamenta en la observación experimental. No obstante, los experimentos macroscópicos no proporcionan algo nuevo sobre el por qué las sustancias revelan sus valores de la propiedad observados. La base de la explicación reside en un punto de vista microscópico de la materia.

Un dogma central de la física moderna es que la materia es *corpuscular*. La búsqueda de las últimas partículas elementales está aún en avance, pero al menos para propósitos técnicos se puede adoptar la siguiente descripción: la materia ordinaria consta de moléculas; las moléculas se componen de átomos, y los átomos de núcleos con cargas positivas (constituidos por neutrones y protones), rodeados de electrones con carga negativa. Los átomos y las moléculas con el mismo número de electrones y protones carecen de carga neta y son neutros.

16.1 TEORÍA MOLECULAR DE LOS FLUIDOS

Las moléculas son pequeñas y ligeras: las dimensiones lineales características son de 10^{-10} a 10^{-8} m, y las masas de 10^{-27} a 10^{-25} kg. Por lo tanto, es desmesurado el número de moléculas en un sistema macroscópico. Por ejemplo, un mol de materia contiene 6.022×10^{23} moléculas (número de Avogadro). Debido a estas peculiaridades (pequeñez, ligereza y abundancia numérica), la descripción adecuada del comportamiento en el nivel molecular y su extrapolación a una escala macroscópica requiere de métodos especiales de la mecánica cuántica y de la mecánica estadística. En el presente capítulo no se aspira a ninguno de estos temas. En su lugar, se expone material útil para los conceptos moleculares que se relacionan con las propiedades termodinámicas observadas.

Fuerzas intermoleculares y la función potencial-par

Como se observa en la sección 3.3, un gas ideal se caracteriza por la ausencia de interacciones moleculares; a pesar de eso, aún posee energía interna. Dicha energía se asocia con las moléculas individuales y es resultado de sus movimientos. Los gases reales y otros fluidos se componen de moléculas que no tienen únicamente la energía de cada molécula, sino también energía que se comparte entre ellas debido a las fuerzas intermoleculares. Esta *energía potencial intermolecular* se asocia con las *acumulaciones* de moléculas, y es la forma de la energía que refleja la existencia de tales fuerzas. Bien establecido es el hecho de que dos moléculas se atraen una a la otra cuando se encuentran muy separadas, y por el contrario se repelen una a la otra cuando se hallan muy juntas. Las fuerzas intermoleculares, de origen electromagnético, representan las interacciones de las distribuciones de carga de las moléculas vecinas.

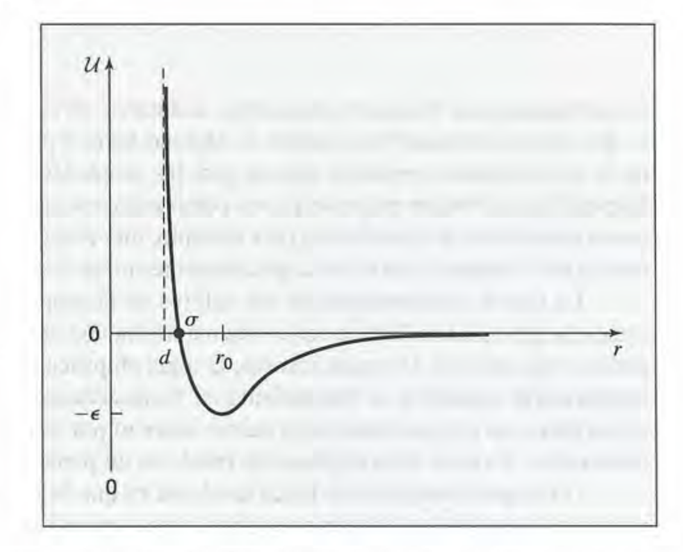


Figura 16.1: La energía potencial intermolecular $\mathcal{U}$ para un par de moléculas sin estructura, moléculas neutras. (La figura no se encuentra a escala.)

La figura 16.1 es un esquema de la energía potencial intermolecular $\mathcal{U}$ para un par aislado de moléculas neutras esféricamente simétricas, para las que $\mathcal{U}$ depende únicamente de la distancia entre los centros moleculares, es decir, de la separación intermolecular r. (De manera más general, $\mathcal{U}$ es además una función de las orientaciones relativas de las dos moléculas.) La *fuerza intermolecular* F es proporcional a la derivada de $\mathcal{U}$ respecto a r:

$$F(r) = -\frac{d\mathcal{U}(r)}{dr}$$

Por convención, una F positiva representa una repulsión intermolecular, en tanto una F negativa una atracción intermolecular. Por esto (figura 16.1), las moléculas se repelen entre sí a pequeñas separaciones, y se atraen en el caso de separaciones medias o grandes.

Una expresión algebraica para la *función potencial par* $\mathcal{U}$ es una de las herramientas de trabajo del ingeniero o científico molecular. Los métodos de la mecánica estadística mantienen su relación tanto para propiedades de termodinámica como de transporte. En la figura 16.1 se muestran los valores específicos de $\mathcal{U}$ y r que pueden aparecer como parámetros dependientes de la especie en una función potencial par.

El *diámetro de esfera dura* d es una medida de la separación de centro a centro para la que $\mathcal{U}$, y por tanto F, se convierten en infinitas. No se somete a una determinación precisa, pero juega el papel de un pará-

metro ejemplar en algunas expresiones para $\mathcal{U}$. El *diámetro de colisión* σ se define como la separación para la cual $\mathcal{U} = 0$. La *separación de equilibrio* r_0 es la separación por la cual $\mathcal{U}$ alcanza su valor mínimo de $-\epsilon$. En $r = r_0$, la fuerza intermolecular neta es cero. La cantidad ϵ se llama *profundidad del pozo*. Para una clase particular de especies químicas (por ejemplo, gases nobles, o alcanos cíclicos), cada una de estas cantidades especiales se incrementa con el aumento del tamaño molecular. Los intervalos representativos de los valores para σ y ϵ son $\sigma \approx 3$ a 8×10^{-10} m y $\epsilon \approx 0.1$ a 1.0×10^{-20} J. Usualmente, r_0 es de 10 a 15% más grande que σ.

Los resultados de las expresiones fueron propuestos para $\mathcal{U}$.[1] Todos son en esencia empíricos, aunque sus formas funcionales a menudo poseen algunas bases en la teoría. El que se usa con mayor frecuencia es la *función potencial par 12/6* de *Lennard-Jones* (LJ):

$$\mathcal{U}(\text{LJ}) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \tag{16.1}$$

La ecuación (16.1) proporciona representaciones semicuantitativas de las propiedades termodinámicas y de transporte para sustancias no polares de una estructura molecular relativamente simple. En la ecuación (16.1), el término r^{-12} se supone que representa repulsiones bimoleculares, y r^{-6} atracciones bimoleculares. A pesar de que el término de atracción cuenta con una importante justificación teórica, la dependencia de r^{-12} para las repulsiones se elige sobre todo por conveniencia matemática. La tabla 16.1 muestra algunos valores de la energía potencial adimensional $\mathcal{U}/\epsilon$ como una función de la separación adimensional r/σ, como se sugiere por la ecuación (16.1). Es claro que son importantes los efectos de las fuerzas intermoleculares únicamente sobre un intervalo de separaciones mesurado. A pesar de que actúan sobre un intervalo infinito $\mathcal{U}$ y F juntas se aproximan a cero únicamente en el límite conforme $r \to \infty$) tanto $\mathcal{U}$ como F son numéricamente insignificantes para pares moleculares neutros en separaciones aproximadamente mayores a 10 diámetros moleculares.

Contribuciones de la energía potencial intermolecular[2]

Los *orígenes* de las fuerzas intermoleculares se derivan a partir del concepto esencial de que una *molécula es una distribución de cargas*: una acumulación de núcleos con carga positiva, rodeados por una nube de electrones con carga negativa. En consecuencia, las repulsiones intermoleculares a una separación lo suficiente pequeña resultan del traslape de las nubes de electrones de las moléculas que interactúan, incrementando así la repulsión de Coulomb. En separaciones aún más pequeñas las cargas positivas de los núcleos "se ven" entre sí, promoviendo de nuevo la repulsión.

Los orígenes de las atracciones intermoleculares son menos evidentes y contribuyen muchos mecanismos. Primero, considere la interacción electrostática de dos distribuciones de carga rígidas A y B. Por la ley de Coulomb, la energía potencial electrostática de la interacción $\mathcal{U}$(el) es:

$$\mathcal{U}(\text{el}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i}^{A}\sum_{j}^{B}\frac{q_i\, q_j}{r_{ij}} \tag{16.2}$$

[1] Para una compilación de expresiones para $\mathcal{U}$ véase G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith y W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, apéndice 1, Clarendon Press, Oxford, 1981.

[2] Una discusión detallada de estas contribuciones para $\mathcal{U}(r)$ se proporciona en J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis y R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, pp. 25-30, 209, 983-1020, John Wiley and Sons, Nueva York, 1954.

Tabla 16.1: La energía potencial bimolecular como una función de la separación, para el potencial 12/6 de Lennard-Jones.

r/σ	$\mathcal{U}/\epsilon$	r/σ	$\mathcal{U}/\epsilon$
0.0000	∞	1.0267	−0.5
0.6279	1000	1.1225	−1
0.7521	100	1.8413	−0.1
0.8797	10	2.7133	−0.01
0.9691	1	3.9841	−0.001
1.0000	0	∞	0

En este caso, q_i es una carga en la distribución A, q_j es una carga en la distribución B y r_{ij} la separación entre las cargas q_i y q_j. La cantidad ϵ_0 es la *permitividad eléctrica del vacío*, una constante física[3] igual a 8.85419 $\times$ 10^{-12} C V^{-1} m^{-1}. (La unidad de la carga eléctrica es el coulomb C, y las unidades de la diferencia de potencial eléctrico, el volt V.) Las sumas se realizan sobre todas las cargas en las distribuciones.

La ecuación (16.2) es exacta, pero resulta inconveniente usarla como se presenta. La aplicación se facilita cuando la separación de la carga r_{ij} se sustituye por la separación r del centro de masa de las dos distribuciones. El promedio estadístico de las contribuciones del total de las orientaciones de la distribución de carga da la expresión aproximada siguiente para $\mathcal{U}$(el) para dos distribuciones de carga rígida neutral:[4]

$$\mathcal{U}(\text{el}) = -\frac{2}{3}\frac{\mu_A^2\mu_B^2}{kT(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.3}$$

La cantidad k es la *constante de Boltzmann*, igual a 1.381 $\times$ 10^{-23} J K^{-1}; μ_A y μ_B son los *momentos dipolares* permanentes para las distribuciones de carga A y B asociadas con las moléculas. Esta contribución a la función del potencial-par desaparece sólo cuando es cero uno de los momentos dipolares permanentes. El procedimiento de promediación que conduce a la ecuación (16.3), produce varios resultados importantes:

- Aun cuando las distribuciones son eléctricamente neutras, hay una *atracción* neta entre ellas.
- La dependencia de $\mathcal{U}$ (el) en la orientación de la distribución de carga se convierte en una dependencia de promediación de r^{-6}.
- Como se conoce mediante la ecuación (16.3) $\mathcal{U}$(el) varía con T^{-1}. Por lo tanto, la magnitud de la interacción del dipolo permanente disminuye conforme aumenta la temperatura.

La ecuación (16.3) es el ejemplo más simple de un potencial electrostático directo para dos moléculas neutras; en este caso, el momento dipolar emerge como una propiedad física importante. Los momentos di-

[3] Sin relación alguna con la profundidad de pozo ϵ de la figura 16.1.

[4] Este resultado es válido solamente para momentos dipolares mesurados. Para un análisis, véase T. M. Reed y K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics*, sección 5-7, McGraw-Hill, Nueva York, 1973.

polares se miden por la separación de carga neta dentro de la molécula. Para una distribución de carga neutra esféricamente simétrica (por ejemplo, un átomo de argón), μ es cero. Para una molécula en la cual la carga $+|q|$ se separa de la carga $-|q|$ por la distancia l, el momento dipolar es $\mu = |q|l$. Por lo tanto μ tiene dimensiones de carga $\times$ longitud; su unidad en el SI es el coulomb(C) $\cdot$ metro(m). De cualquier modo, por lo general los valores se reportan en *debyes* (D); 1 D = 3.3357×10^{-30} C m. Una molécula con un momento dipolar distinto de cero se llama *polar*. El agua (μ = 1.9 D), la acetona (μ = 2.9 D) y el acetonitrilo (μ = 4.0 D) son moléculas fuertemente polares. El monóxido de carbono (μ = 0.1 D), propileno (μ = 0.4 D) y el tolueno (μ = 0.4 D) son ligeramente polares. El dióxido de carbono, neón, nitrógeno y n-octano no son polares (μ = 0).

Los momentos dipolares apenas analizados, son los momentos dipolares *permanentes*, propiedades intrínsecas de una molécula. Además es posible *inducir* una separación de carga neta en cualquier molécula mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. El *momento dipolar inducido* μ(ind) creado de esta manera es más o menos proporcional a la intensidad del campo aplicado. De este modo, para la molécula A, $\mu_A(\text{ind}) = \alpha_A E$, donde E es la intensidad del campo aplicado y α_A, la *polarizabilidad* de A. Si la fuente del campo eléctrico es un dipolo permanente en una molécula B vecina, en tal caso la contribución para $\mathcal{U}$ de la interacción dipolo permanente/dipolo inducido es:

$$\mathcal{U} = -\frac{\mu_B^2 \alpha_A}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6}$$

Si las moléculas A y B son polares (μ_A, $\mu_B \neq 0$), por lo tanto la expresión completa para la energía potencial de inducción $\mathcal{U}$(ind) es:[5]

$$\mathcal{U}(\text{ind}) = -\frac{(\mu_A^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_A)}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.4}$$

La polarizabilidad α, semejante al momento dipolar permanente μ, es una propiedad intrínseca de la molécula. Las unidades en el SI para α son C m^2 V^{-1}, pero los valores se reportan en general para la cantidad $\hat{\alpha} \equiv \alpha / 4\pi\epsilon_0$ en cm^3. Las unidades volumétricas para $\hat{\alpha}$ sugieren una posible conexión entre la polarizabilidad y el volumen molecular. De manera típica, $\hat{\alpha}$ aumenta con el volumen molecular: de manera bastante burda, $\hat{\alpha} \approx 0.05\,\sigma^3$, donde σ es el diámetro molecular de colisión. Por lo tanto, $\hat{\alpha}$ normalmente baja en el intervalo aproximado de 1 a 25×10^{-24} cm^3.

Los dos tipos de dipolos (y momento dipolar) que se han analizado hasta ahora, *permanente* e *inducido*, es posible que ambos se expliquen y se consideren por los métodos de electrostática clásica, y ambos producen una contribución para $\mathcal{U}$ proporcional a r^{-6}. Existe aún un tercer tipo, un *dipolo instantáneo*; cuyo cálculo requiere los métodos de la mecánica cuántica. No obstante, es posible explicar su existencia sobre fundamentos semiclásicos. Si describimos una molécula A como un núcleo con electrones en órbita (es decir, *moviéndose*), en tal caso es posible pensar que una foto informal tiene la posibilidad de mostrar una separación de carga molecular breve de momento. Lo anterior se manifiesta como un dipolo instantáneo, que induce un dipolo en la molécula vecina B. La interacción de los dipolos resulta de una *fuerza de dispersión* intermolecular, con un potencial de dispersión correspondiente $\mathcal{U}$(disp) conocidos para separaciones considerables como:

$$\mathcal{U}(\text{disp}) = -\frac{3}{2}\left(\frac{I_A I_B}{I_A + I_B}\right)\frac{\alpha_A \alpha_B}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.5}$$

[5] Véase Reed y Gubbins, *op. cit.*

En este caso, I es el *primer potencial de ionización*, la energía que se necesita para trasladar un electrón desde una molécula neutra. De modo característico, I es de magnitud 1 a 4×10^{-18} J. Todas las moléculas poseen potenciales de ionización y polarizabilidades distintos a cero; por lo tanto, los pares moleculares en su totalidad experimentan la interacción de dispersión.

El potencial de dispersión $\mathcal{U}$ (disp), semejante a $\mathcal{U}$(el) y $\mathcal{U}$(ind), varía con r^{-6}. Cuando son idénticas las moléculas A y B, estos tres resultados especiales justifican el término de atracción r^{-6} en funciones de potencial intermolecular empírico tal como el potencial Lennard-Jones 12/6, ecuación (16.1). Para moléculas idénticas A y B, $\mu_A = \mu_B = \mu$ y las ecuaciones (16.3), (16.4) y (16.5) producen las expresiones:

$$\mathcal{U}(\text{el}) = -\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.6}$$

$$\mathcal{U}(\text{ind}) = -\frac{2\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.7}$$

$$\mathcal{U}(\text{disp}) = -\frac{3}{4}\frac{\alpha^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{1}{r^6} \tag{16.8}$$

Dichas ecuaciones proporcionan cálculos de las contribuciones de las fuerzas electrostática directa, de inducción y de dispersión al potencial intermolecular para pares de moléculas idénticas. En estos términos, si

$$\mathcal{U}(\text{largo alcance}) = -\frac{C_6}{r^6}$$

en tal caso

$$C_6 = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}\left(\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3}{4}\alpha^2 I\right) \tag{16.9}$$

La cantidad C_6 es una medida de la intensidad de las atracciones intermoleculares de gran alcance. Las contribuciones fraccionarias de los tres mecanismos de las fuerzas de largo alcance son:

$$f(\text{el}) = \mathcal{U}(\text{el})/\Sigma \qquad f(\text{ind}) = \mathcal{U}(\text{ind})/\Sigma \qquad f(\text{disp}) = \mathcal{U}(\text{disp})/\Sigma$$

donde

$$\Sigma \equiv \mathcal{U}(\text{el}) + \mathcal{U}(\text{ind}) + \mathcal{U}(\text{disp})$$

y las $\mathcal{U}$ se conocen por las ecuaciones (16.6), (16.7) y (16.8).

Los valores de C_6 que se calculan por la ecuación (16.9) y las contribuciones fraccionarias hechas por las interacciones electrostáticas, de inducción y de dispersión para $\mathcal{U}$ se resumen en la tabla 16.2 para 15 sustancias polares, que ilustran los conceptos recién desarrollados. También se muestran los valores μ, $\hat{\alpha}$ e I para cada especie, y, en la última columna, la relación de las contribuciones de electrostática directa a la de dispersión:

$$\frac{f(\text{el})}{f(\text{disp})} \equiv \frac{\mathcal{U}(\text{el})}{\mathcal{U}(\text{disp})} = \frac{8}{9}\frac{\mu^4}{\alpha^2 IkT}$$

La relación adimensional f(el)/f(disp) es una medida de la polaridad efectiva de las especies. Observe lo siguiente:

- En todos los casos, es sustancial la *magnitud* de la interacción de dispersión, aun cuando sea pequeño f(disp). Estas interacciones rara vez pueden despreciarse.

Tabla 16.2: Atracciones de largo alcance para moléculas polares a 298 K

Compuesto	μ/D	$\hat{\alpha}/10^{-24}$ cm^3	$I/10^{-18}$ J	$C_6/10^{-78}$ J m^6	f(el)	f(ind)	f(disp)	f(el)/f(disp)
CO	0.1	2.0	2.2	6.6	2.45×10^{-5}	0.001	0.999	2.45×10^{-5}
C_3H_6	0.4	6.0	1.6	43.4	9.55×10^{-4}	0.004	0.995	9.60×10^{-4}
$C_6H_5CH_3$	0.4	12.3	1.4	159.3	2.60×10^{-4}	0.003	0.997	2.61×10^{-4}
HI	0.5	5.5	1.7	38.9	0.003	0.007	0.990	0.0026
HBr	0.8	3.6	1.9	19.6	0.034	0.024	0.942	0.0359
$CHCl_3$	1.0	9.0	1.8	112.8	0.014	0.016	0.970	0.0148
HCl	1.1	2.6	2.1	13.7	0.174	0.046	0.780	0.223
$(C_2H_5)_2O$	1.2	8.7	1.5	91.0	0.037	0.028	0.935	0.0394
NH_3	1.5	2.4	1.6	16.2	0.506	0.067	0.427	1.19
HF	1.9	0.8	2.5	22.9	0.922	0.025	0.053	17.6
H_2O	1.9	1.5	2.0	25.6	0.826	0.042	0.132	6.26
C_5H_5N	2.5	9.4	1.5	174.4	0.363	0.067	0.570	0.637
$(CH_3)_2CO$	2.9	6.4	1.6	174.5	0.656	0.062	0.282	2.33
HCN	3.2	2.6	2.2	186.3	0.912	0.029	0.059	15.2
CH_3CN	4.0	4.5	2.0	459.5	0.903	0.031	0.066	13.7

- La contribución fraccionaria *f*(ind) de las interacciones de inducción por lo general es pequeña y nunca excede a 7%.
- Las contribuciones de dipolos permanentes a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, a través de $\mathcal{U}$(el) y $\mathcal{U}$(ind), son pequeñas (menores que 5% del total) para valores de μ menor que 1 D. Por lo tanto, las sustancias como propileno (C_3H_6) y tolueno ($C_6H_5CH_3$) usualmente se clasifican como no polares, aun cuando tienen momentos dipolares importantes.

16.2 SEGUNDOS COEFICIENTES VIRIALES A PARTIR DE LAS FUNCIONES POTENCIALES

El volumen molar de un fluido depende del comportamiento de sus moléculas constituyentes, y debido a eso es influido por fuerzas intermoleculares. De esta manera un gas será más denso cuando las fuerzas de atracción entre las moléculas sean más fuertes. El punto de referencia es un gas ideal, para el que las fuerzas intermoleculares son cero. En consecuencia, la naturaleza y la intensidad de estas fuerzas en un gas real, determinan la desviación de su volumen molar respecto del de un gas ideal.

En la ecuación virial como se conoce por la ecuación (3.12), el primer término en la derecha es la unidad y por sí misma proporciona el valor de Z para gas ideal. Los términos restantes proporcionan correcciones al valor de gas ideal, de los cuales el término B/V es el más importante. Como el término de interacción de dos-partículas, sin duda se encuentra relacionado con la función potencial-par que se analiza en la sección anterior. Para campos de fuerza intermoleculares esféricamente simétricos, la mecánica estadística proporciona una expresión exacta que se asocia con el segundo coeficiente virial B a la función potencial-par $\mathcal{U}(r)$:[6]

$$B = -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left(e^{-\mathcal{U}(r)/kT} - 1\right) r^2\, dr \tag{16.10}$$

La cantidad N_A es el número de Avogadro y $k = R / N_A$, la constante de Boltzmann. Por suposición, $\mathcal{U}(r)$ depende sólo de la separación intermolecular r entre pares de moléculas. Conocida una expresión de la función de potencial-par $\mathcal{U}(r)$, se determina $B(T)$ por la evaluación de la integral en la ecuación (16.10). Para funciones de potencial reales (figura 16.1), la integración se debe realizar en general de manera numérica o por técnicas de series. Sin embargo, para las funciones de potencial *rectilíneas* —aquellas en las que $\mathcal{U}(r)$ se define por una serie de segmentos de línea recta— se pueden obtener expresiones analíticas en forma cerrada para $B(T)$.

La función potencial rectilínea real más simple es el *potencial de pozo cuadrado* $\mathcal{U}$ (pc), que se exhibe en la figura 16.2. Consiste de cuatro segmentos, que producen la siguiente contribución en partes para $\mathcal{U}$:

$$\left.\begin{array}{lll} \mathcal{U}(\text{pc}) = \infty & \text{para} & r \leq d \\ \mathcal{U}(\text{pc}) = -\epsilon & \text{para} & d \leq r \leq l \cdot d \\ \mathcal{U}(\text{pc}) = 0 & \text{para} & l \cdot d \leq r \end{array}\right\} \tag{16.11}$$

En este caso, $d = \sigma$ y los diámetros de esfera rígida y de colisión son idénticos; ϵ es la profundidad de pozo; y l es una constante que define el ancho del pozo. La comparación entre la figura 16.2 y la 16.1 muestra que $\mathcal{U}$(pc) simula muchas de las características de la "verdadera" energía potencial intermolecular, para la cual las fuerzas de repulsión predominan para separaciones lo suficientemente pequeñas, y las fuerzas de atracción dominan para separaciones intermedias. Para separaciones lo bastante grandes, $\mathcal{U}$ será despreciable.

[6] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, p. 228, Harper and Row, Nueva York, 1976.

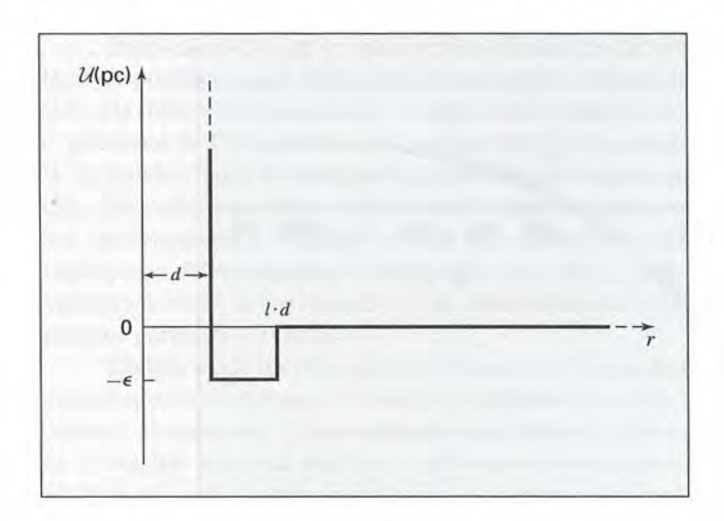


Figura 16.2: El potencial de pozo cuadrado $\mathcal{U}$(pc) para un par de moléculas.

Con $\mathcal{U}$(pc) que se da por la ecuación (16.11), la evaluación de B por la ecuación (16.10) es un ejercicio directo de integración. El resultado es:

$$B(\text{pc}) = \frac{2}{3}\pi N_A d^3 \left[1 - (l^3 - 1)\left(e^{\epsilon/kT} - 1\right)\right] \tag{16.12}$$

donde el primer término dentro del paréntesis cuadrado (es decir, 1) surge de la parte de repulsión del potencial y el término restante de la parte de atracción. En consecuencia, la ecuación (16.12) proporciona las explicaciones siguientes en el comportamiento del segundo coeficiente virial:

- El signo y la magnitud de B se determinan por las contribuciones relativas de las fuerzas de atracción y repulsión.
- A temperaturas bajas, las fuerzas de atracción dominan y producen valores negativos de B. Mientras más fuertes sean las fuerzas de atracción (como se determina por las magnitudes de ϵ y l), B será más negativa a una T fija.
- A temperaturas altas, las fuerzas de repulsión dominan y producen valores positivos de B. En el límite (hipotético) de la temperatura infinita, B se aproxima al valor:

$$\lim_{T\to\infty} B(\text{pc}) = \frac{2}{3}\pi N_A d^3 = 4v_m$$

  donde v_m es el volumen ocupado por un mol de esferas duras de diámetro d.
- A la *temperatura de Boyle* T_B, las contribuciones de las fuerzas de atracción se equilibran en forma precisa por las fuerzas de repulsión, y B es cero. Para el potencial de pozo cuadrado, de acuerdo con la ecuación (16.12),

$$T_B(\text{pc}) = \frac{\epsilon/k}{\ln\left(\dfrac{l^3}{l^3 - 1}\right)}$$

  Por esto, mientras más fuertes sean las fuerzas de atracción, es más alta la temperatura de Boyle.

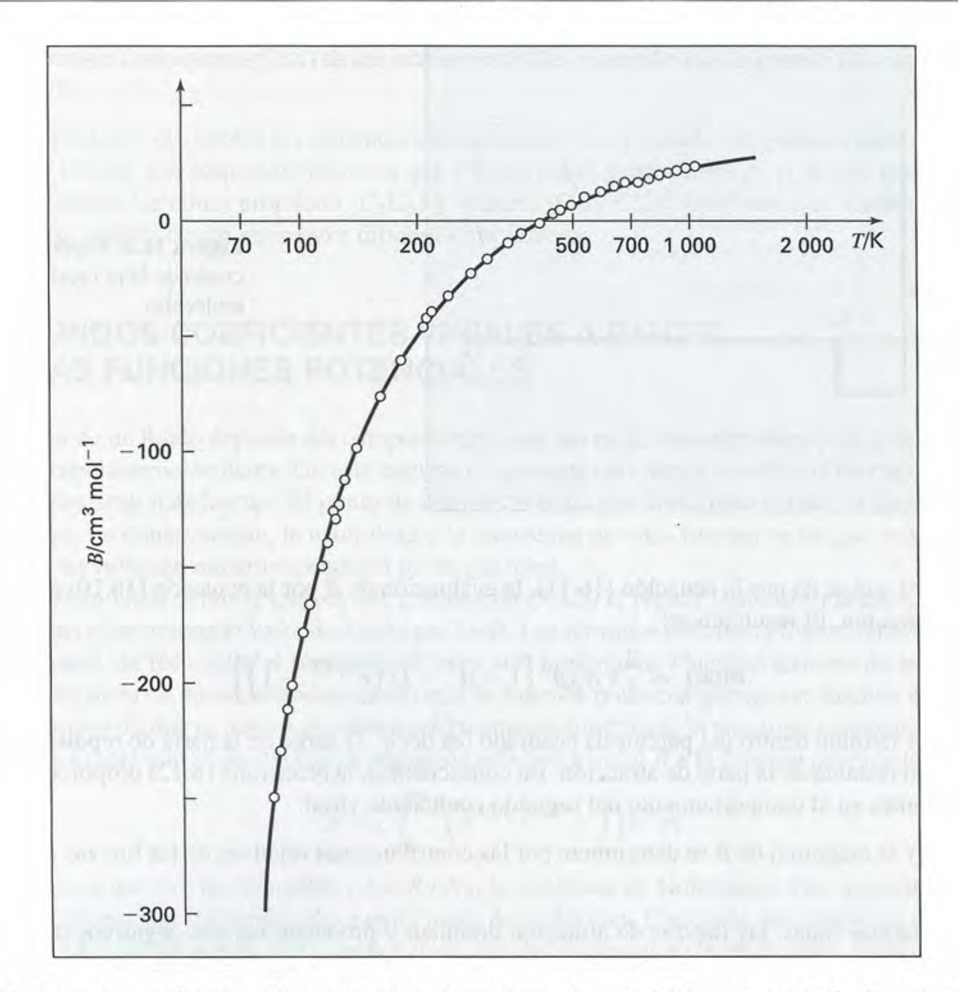


Figura 16.3: Segundos coeficientes viriales para el argón mediante el potencial de pozo cuadrado. Los círculos son los datos; la curva se conoce por la ecuación (16.12).

Si bien la ecuación (16.12) se fundamenta en una función potencial intermolecular que es en detalle poco práctica, a pesar de eso proporciona con frecuencia un excelente ajuste de la información del segundo coeficiente virial. Un ejemplo lo proporciona el argón, para el cual la información confiable de B se encuentra disponible sobre un amplio intervalo de temperatura, de alrededor de 85 a 1 000 K.[7] La correlación de esta información mediante la ecuación (16.12) como se aprecia en la figura 16.3, resulta a partir de los valores de los parámetros $\epsilon / k = 95.2$ K, $l = 1.69$ y $d = 3.07 \times 10^{-8}$ cm. Esta consecuencia empírica depende al menos en parte en la disponibilidad de tres parámetros ajustables, y no es más que una validación limitada del potencial de pozo cuadrado. El uso de este potencial ilustra por medio de un cálculo muy simple cómo el segundo coeficiente virial (y por lo tanto el volumen del gas) es posible relacionarlo con los parámetros moleculares.

[7] J. H. Dymond y E. B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*, pp. 1-10, Clarendon Press, Oxford, 1980.

Estos cálculos que se realizan para funciones de potencial más reales, aunque de gran complejidad, también conducen a los valores de los parámetros moleculares. Por ejemplo, se les ha hecho análisis de regresión a la información volumétrica experimental para muchos gases a fin de obtener los valores de σ y ϵ para el potencial de Lennard-Jones [ecuación (16.1)]. Los valores de diferentes funciones potenciales se dan por R. L. Rowley,[8] que es una fuente esencial de valores, porque la teoría no proporciona medios para su predicción. De cualquier modo, se debe recordar que las funciones potenciales son *modelos* empíricos y como tales son aproximaciones. Las deficiencias de un modelo se reflejan por los valores de los parámetros moleculares que se obtienen por análisis de regresión en un modelo, y en consecuencia deben ser considerados como valores *efectivos* de los mismos. Si se usan diferentes funciones potenciales se obtendrán diferentes valores para los parámetros efectivos.

Debido a que las propiedades de transporte, como la viscosidad y la difusividad, también se relacionan con las mismas funciones potenciales, la información para las propiedades de transporte, en particular la viscosidad, se usan para proporcionar valores para ϵ y σ. De cualquier modo, observe que cualquier deficiencia en la función potencial influye de diferentes maneras en el cálculo de los valores, y los mismos parámetros moleculares que se obtienen de diversas fuentes de información rara vez presentan un acuerdo exacto.

16.3 ENERGÍA INTERNA DE GASES IDEALES: PUNTO DE VISTA MICROSCÓPICO

Las propiedades termodinámicas como la energía interna y la entalpía son manifestaciones a gran escala de las posiciones, movimientos e interacciones de las innumerables moléculas que contiene un sistema macroscópico. Las dos teorías que relacionan el comportamiento de las moléculas a las propiedades macroscópicas son la *teoría cinética* y *mecánica estadística*; juntas representan un gran conjunto extra de conocimientos de la termodinámica, más allá del ámbito de este texto. El propósito en este caso es indicar de manera muy elemental cómo la energía asociada con las moléculas individuales de un gas ideal se relaciona a la energía interna macroscópica del estado de gas ideal.

Un postulado fundamental de la teoría cuántica es que la energía se halla cuantizada, que la energía en la escala microscópica viene en unidades discretas muy pequeñas. En estos términos, un sistema macroscópico se asocia con un número enorme de cuántos de energía, los que al sumarse determinan su nivel de energía. La teoría cuántica, especifica que el conjunto de niveles de energía "permitidos" en un sistema cerrado se determina por su volumen. Esto no significa que al fijar el volumen de un sistema se fija su energía, solamente se establece el conjunto discreto de niveles de energía permitido. Cuando un sistema se aísla (restringido por el intercambio ya sea de masa o energía con sus alrededores), éste existe en uno de los niveles de energía permitido. Cada nivel de energía del sistema se asocia con un número de *estados cuánticos*. Este número g se conoce como *degeneración* del nivel. Aunque un sistema aislado existe a un nivel de energía particular, a través del tiempo recorre todos los estados cuánticos g que se caracterizan por esta misma energía.

Un gran número de estados cuánticos es accesible para un sistema de volumen determinado en equilibrio con los alrededores a una temperatura fija. Desde el punto de vista de la termodinámica, al fijar T y V se establece el estado del sistema, incluyendo su energía interna. De cualquier modo, el equilibrio macroscópico no implica una situación estática en la escala microscópica. El movimiento incesante de las moléculas y sus

[8] R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations,* ap. 5, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994.

colisiones con las paredes del recipiente produce un intercambio de energía con los alrededores, lo cual causa fluctuaciones momentáneas en la energía del sistema. Por esto la energía interna de la termodinámica es un promedio sobre el conjunto discreto de niveles de energía de los estados cuánticos permitidos. La mecánica estadística proporciona el significado para llegar al valor promedio apropiado.

El postulado fundamental de la mecánica estadística para un sistema de volumen determinado en equilibrio con los alrededores a una temperatura fija es que la probabilidad del estado cuántico depende sólo de su energía, y todos los estados cuánticos con igual energía tienen la misma probabilidad. Un valor para la energía interna de la termodinámica se encuentra como el promedio de las energías de los estados cuánticos accesibles, cada uno ponderado por su probabilidad. La cantidad de importancia fundamental que surge de este procedimiento es la *función de partición*:[9]

$$\mathcal{Z} = \sum_i g_i e^{-E_i/kT} \tag{16.13}$$

donde E_i es el nivel de energía i; g_i es la degeneración del nivel, y k, la constante de Boltzmann. Dicha cantidad es una función de estado, a partir de la cual todas las propiedades termodinámicas se pueden encontrar una vez que ésta se conoce como una función de T y V. En particular, la energía interna se conoce por:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T} \right)_V \tag{16.14}$$

Las ecuaciones (16.13) y (16.14) están escritas por la energía total de un sistema macroscópico. El problema de su aplicación se simplifica mucho para gases ideales, los cuales (debido a la ausencia de interacciones moleculares) no poseen energía potencial intermolecular. En consecuencia, la energía interna de gases ideales se asocia con cada una de las moléculas, y es resultado de la traslación y rotación de cada molécula como un todo, y de las rotaciones y vibraciones internas para la molécula. También la energía se relaciona con los electrones y los núcleos atómicos. Para gases ideales todas estas formas de energía se tratan con frecuencia por separado, lo que permite que la función de partición sea factorizada y escrita como un producto de funciones de partición, cada una relacionada a una particular forma de energía molecular. Se puede decir que es suficiente para los propósitos actuales tratar la energía cinética traslacional como separada de todas las otras contribuciones. Juntas estas otras contribuciones constituyen la *energía intramolecular* de la molécula, y dependen de la *estructura molecular*. Por lo tanto se escribe:

$$\mathcal{Z} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{traslación}}\,\mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}}{N!}$$

de donde

$$\ln \mathcal{Z} = \ln \mathcal{Z}_{\text{traslación}} + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} - \ln N! \tag{16.15}$$

En estas ecuaciones aparece la cantidad $N!$ porque en la suma de los procesos las moléculas se tratan como distinguibles una de otra, considerando que en realidad son indistinguibles. La contribución traslacional viene de la teoría cinética, mientras que las contribuciones intramoleculares se deducen de la mecánica cuántica, con los niveles de energía cuantizada que se determina por observaciones espectroscópicas apropiadas.

[9] El nombre implica una suma sobre los estados separados de acuerdo con los niveles de energía, mientras que el símbolo surge de la palabra alemana *Zustandssumme*, "suma sobre los estados". El otro símbolo que se utiliza de manera ordinaria es Q, el cual se emplea en este libro para representar al calor.

Para un mol de gas ideal, la ecuación de la función de partición de traslación es:[10]

$$\mathcal{Z}_{\text{traslación}} = V^{N_A}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{(3/2)N_A}$$

donde N_A = número de Avogadro; m = masa de la molécula; h = constante de Planck. En una forma logarítmica esto se convierte en:

$$\ln \mathcal{Z}_{\text{traslación}} = N_A \ln V + \frac{3}{2}N_A \ln \frac{2\pi mkT}{h^2}$$

La sustitución en la ecuación (16.15) da:

$$\ln \mathcal{Z} = N_A \ln V + \frac{3}{2}N_A \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - \ln N_A! + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} \tag{16.16}$$

donde $\mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}$ se evalúa por las ecuaciones de la forma de la ecuación (16.13).

Al derivar la ecuación (16.16) respecto a la temperatura a V constante (y N_A) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}\frac{N_A}{T} + \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}}{\partial T}\right)_V$$

de donde por la ecuación (16.14) que se aplica al estado de gas ideal,

$$U^{ig} = \frac{3}{2}N_A kT + kT^2\left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}}}{\partial T}\right)_V$$

Cuando se representa el término final por $\mathcal{F}(T)$ y observando que $N_A k = R$ esto se reduce a:

$$U^{ig} = \frac{3}{2}RT + \mathcal{F}(T) \tag{16.17}$$

donde R es la constante universal de los gases. Ya que $H^{ig} = U^{ig} + RT$,

$$H^{ig} = \frac{5}{2}RT + \mathcal{F}(T)$$

En vista de la ecuación (2.20),

$$C_P^{ig} \equiv \left(\frac{\partial H^{ig}}{\partial T}\right)_P = \frac{5}{2}R + \left(\frac{\partial \mathcal{F}(T)}{\partial T}\right)_P \tag{16.18}$$

Las moléculas de un gas ideal *monoatómico* carecen de energía de rotación o vibración, y en consecuencia $\mathcal{F}(T)$ en la ecuación (16.18) es cero excepto a altas temperaturas donde las contribuciones de la energía electrónica se vuelven importantes. De esta manera en la figura 4.1 el valor C_p^{ig}/R para el argón es constante en un valor de 5/2. Para los gases diatómicos y poliatómicos, $\mathcal{F}(T)$ en la ecuación (16.18) contribuye de modo significativo en todas las temperaturas de importancia práctica. La contribución se vuelve más grande mientras más compleja sea la molécula y se incrementa monótonamente con la temperatura, como es evidente de las curvas que se muestran en la figura 4.1 para N_2, H_2O y CO_2.

[10] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics,* pp. 81-82, Harper & Row, Nueva York, 1976.

16.4 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y MECÁNICA ESTADÍSTICA

Las ecuaciones de la mecánica estadística se deducen por la aplicación de la ecuación (5.41) a un gran número de sistemas macroscópicamente idénticos (un conjunto) en todos sus muchos estados cuánticos permitidos. Por lo tanto, la entropía S conocida por la ecuación (5.42) es un valor promedio estadístico para la totalidad.[11] Por último, el resultado es una ecuación para la entropía:

$$S = k \ln \mathcal{Z} + \frac{U}{T} \tag{16.19}$$

donde $\mathcal{Z}$ es la función de partición, conocido por la ecuación (16.13), y U la energía interna que se da por la ecuación (16.14).

Para un gas ideal, la combinación de las ecuaciones (16.16) y (16.17) con la (16.19) da:

$$S^{ig} = kN_A \ln V + \frac{3}{2}kN_A \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - k \ln N_A! + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} + \frac{3}{2}R + \frac{\mathcal{F}(T)}{T}$$

De acuerdo con la fórmula de Stirling $\ln N_A! = N_A \ln N_A - N_A$; también $kN_A = R$. Al hacer estas sustituciones se obtiene:

$$S^{ig} = R \ln V + \frac{3}{2}R \ln \frac{2\pi mkT}{h^2} - R \ln N_A + R + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} + \frac{3}{2}R + \frac{\mathcal{F}(T)}{T}$$

Después de un reacomodo, la ecuación se escribe como:

$$S^{ig} = R \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve^{5/2}}{N_A} \right] + \ln \mathcal{Z}_{\text{intramolecular}} + \frac{\mathcal{F}(T)}{T} \tag{16.20}$$

La ecuación (16.20) para la entropía molar de un gas ideal permite el cálculo de las entropías absolutas para el estado de gas ideal. La información requerida para la evaluación de los dos últimos términos de la derecha son distancias y ángulos de enlace en las moléculas, y las frecuencias de vibración que se asocian con los diferentes enlaces, se determinan por información espectroscópica. El procedimiento ha sido muy exitoso en la evaluación de las entropías del gas ideal para moléculas cuyas estructuras atómicas se conocen.

Las ecuaciones clásica y estadística [(ecuaciones (5.40) y (16.20)] dan valores absolutos de entropía. Como es evidente en la tabla 16.3[12] se obtiene buena concordancia entre los cálculos estadísticos y aquellos que se basan en información calorimétrica. Resultados como éstos proporcionan evidencia impresionante de la validez de la mecánica estadística y la teoría cuántica. En algunos casos los resultados que se sustentan en la ecuación (16.20) se consideran más creíbles debido a las incertidumbres en la información de la capacidad calorífica o respecto de la cristalinidad de la sustancia cerca del cero absoluto. Las entropías absolutas

[11] Este desarrollo matemático es extenso pero no excesivamente difícil. Un tratamiento elemental se da por H. C. Van Ness, *Understanding Thermodynamics*, capítulo 7, McGraw-Hill, Nueva York, 1969; Dover, Nueva York, 1983. Mucho más didácticos son D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, Nueva York, 1976, y R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994.

[12] De D. A. McQuarrie, *op. cit.*, p. 138.

Tabla 16.3: Entropías absolutas, estado de gas ideal a 25°C y 1(atm)

	S^{ig}/J mol^{-1} K^{-1}	
	Ec. (5.40)	Ec. (16.20)
CO_2	213.4	213.8
NH_3	192.5	192.9
NO_2	240.6	240.6
CH_4	186.2	186.2
CH_3Cl	234.3	233.5
C_6H_6	269.5	269.9

proporcionan mucho de la información base para el cálculo de las conversiones de equilibrio de las reacciones químicas, como se analiza en el capítulo 13.

La relación de una propiedad fundamental más íntimamente unida con la mecánica estadística es la ecuación (6.9), la cual expresa la derivada de la energía de Helmholtz como una función de sus variables canónicas T y V:

$$dA = -P\,dV - S\,dT \tag{6.9}$$

Las observaciones en relación con la ecuación (16.13) es que la función de partición $\mathcal{Z}$ es una función de estado de la cual todas las propiedades de la termodinámica se pueden encontrar una vez que se conocen como una función de T y V. Su relación con la energía de Helmholtz es consecuencia de la ecuación (16.19), la cual se escribe:

$$U - TS = -kT \ln \mathcal{Z}$$

Refiriéndose a la ecuación (6.2) se muestra que el lado izquierdo de ésta es por definición la energía de Helmholtz A. Por lo tanto,

$$\boxed{A = -kT \ln \mathcal{Z}} \tag{16.21}$$

Esta ecuación proporciona un enlace directo entre la termodinámica y la mecánica estadística. Ya que $R = kN_A$, donde N_A es el número de Avogadro, la ecuación (16.21) se puede expresar en forma alternativa como:

$$\frac{A}{RT} = -\frac{\ln \mathcal{Z}}{N_A}$$

Las ecuaciones (6.37) a (6.39) para la energía de Gibbs tienen como sus contrapartes ecuaciones análogas para la energía de Helmholtz. Deducidas de las ecuaciones (6.9) y (6.2), ellas son:

$$d\left(\frac{A}{RT}\right) = -\frac{P}{RT}dV - \frac{U}{RT^2}dT \tag{16.22}$$

$$\frac{P}{RT} = -\left[\frac{\partial(A/RT)}{\partial V}\right]_T \tag{16.23}$$

$$\frac{U}{RT} = -T\left[\frac{\partial(A/RT)}{\partial T}\right]_V \tag{16.24}$$

Las propiedades restantes resultan de las ecuaciones que las definen:

$$\frac{S}{R} = \frac{U}{RT} - \frac{A}{RT} \qquad\qquad \frac{H}{RT} = \frac{U}{RT} + \frac{PV}{RT}$$

Observe que la ecuación (16.14) es consecuencia inmediata de las ecuaciones (16.24) y (16.21).

De esta manera, cuando se sabe cómo A/RT (o ln $\mathcal{Z}$) se relaciona con sus variables canónicas, T y V, se evalúan todas las otras propiedades de la termodinámica por simples operaciones matemáticas. La energía de Helmholtz y, por lo tanto, la función de partición, sirven como *funciones generadoras* para las otras propiedades de la termodinámica, y representan de modo implícito la información completa de la propiedad.

Si bien es una poderosa herramienta para la estimación de las propiedades termodinámicas, la aplicación de la mecánica estadística requiere un número inmenso de cálculos. Al hacer la conexión entre los estados microscópicos de la materia y sus propiedades macroscópicas manifiestas se realiza mejor por una simulación molecular, efectuada numéricamente con computadoras de gran velocidad. En las técnicas de Monte Carlo la generación de un gran número de réplicas microscópicas de un sistema que contiene el orden de un centenar de moléculas, sirve para crear un conjunto a partir del cual por estadísticas apropiadas se puede deducir la función de partición de la ecuación (16.13). La función de energía potencial intermolecular es la clave para la predicción exacta de las propiedades termodinámicas de fluidos reales, y ésta es un área continua de investigación. La simulación molecular es un tema en sí misma y se trata con detalle en otra parte.[13]

Los fluidos para los cuales la energía potencial intermolecular $\mathcal{U}(r)$ se conoce por la ecuación de Lennard-Jones (sección 16.1) se dice (como una categoría) que son fluidos *conformales*. De manera más general, los fluidos para los que $\mathcal{U}(r)$ tienen la misma forma funcional constituyen una clase conformal. Una propiedad de los fluidos conformales es que obedecen el teorema de estados correspondientes de dos parámetros establecido en la sección 3.5. De esta manera las diferentes clases de fluidos conformales, que se distinguen por diferentes formas funcionales $\mathcal{U}(r)$, obedecen a correlaciones diferentes de estados correspondientes. El objetivo del factor acéntrico en correlaciones del tipo de Pitzer (como la de Lee/Kesler) es por lo tanto la diferencia entre clases de fluidos conformales no polares, principalmente sobre la base de la asimetría molecular. En consecuencia, estas clases obedecen el teorema de estados correspondientes de tres parámetros. Un extenso conjunto de correlaciones tipo Lee/Kesler[14] incorpora un cuarto parámetro para caracterizar clases de fluidos *polares* conformales. Por esto un conjunto más grande de clases de fluidos conformales se sujetan al teorema de estados correspondientes de cuatro parámetros.

16.5 ENLACE DE HIDRÓGENO Y COMPLEJO DE TRANSFERENCIA DE CARGA

El potencial intermolecular tiene dominio en pequeñas separaciones por las fuerzas de repulsión, y a grandes separaciones por las fuerzas de atracción variable aproximadamente de acuerdo a r^{-6} (sección 16.1). Estas interacciones se llaman *física*s, porque sus orígenes se explican en la hipótesis de que las especies en la interacción conservan sus identidades. Para algunos sistemas otra clase de interacciones, llamadas "*cuasiquími-*

[13] R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994. Se consideran tanto las simulaciones de Monte Carlo como las simulaciones de dinámica molecular, las cuales tienen bases diferentes.

[14] R. L. Rowley, *Statistical Mechanics for Thermophysical Property Calculations*, sección 11.5 y apéndice 11, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1994.

Tabla 16.4: Electronegatividad de Pauling $\mathcal{X}_P$, para algunos elementos no metálicos

Elemento	$\mathcal{X}_P$	Elemento	$\mathcal{X}_P$
F	4.0	I	2.5
O	3.5	C	2.5
N	3.0	S	2.5
Cl	3.0	Se	2.4
Br	2.8	H	2.1

cas", funcionan principalmente a separaciones intermedias, es decir, a $r \approx r_0$ (figura 16.1). Como el nombre lo sugiere, las fuerzas cuasiquímicas se manifiestan como interacciones atractivas fuertes, en donde las especies participantes se combinan para formar nuevas entidades químicas. Se describen adelante dos clases importantes de interacciones cuasiquímicas: el enlace de hidrógeno y el complejo de transferencia de carga.

Esencial para un análisis del enlace de hidrógeno es el concepto de *electronegatividad*. De acuerdo con la teoría de enlace de valencia, los átomos se combinan para formar una molécula que comparte electrones. Si los átomos enlazados son idénticos (por ejemplo, los átomos de Cl en una molécula de Cl_2), los electrones de unión se comparten por igual entre los átomos. De cualquier modo, si los átomos son diferentes (por ejemplo, los átomos de H y el Cl del HCl), los electrones compartidos son por lo general atraídos con más fuerza por uno de los átomos (Cl en el caso de HCl), y se dice que este átomo es *más electronegativo* que el otro. De ese modo, la electronegatividad es una medida de la habilidad relativa de un átomo para atraer electrones a sí mismo.

La noción de electronegatividad la introdujo Pauling[15] en 1932; fue el primero entre muchos en proponer una escala cuantitativa de esta expresión. Apoyada ampliamente en información termoquímica, la electronegatividad de Pauling $\mathcal{X}_P$ supone valores de entre 0.7 y 4.0 para aquellos elementos conocidos por participar en la formación de un compuesto. Los elementos metálicos tienen valores menores que respecto a 2.0; los no metales, valores más grandes con respecto a 2.0. La tabla 16.4 muestra la electronegatividad de Pauling para 10 elementos no metálicos. De éstos, el flúor es el más electronegativo ($\mathcal{X}_P = 4.0$), y el hidrógeno, el menor ($\mathcal{X}_P = 2.1$).

Un enlace intermolecular de hidrógeno se forma entre una molécula donadora de hidrógeno (que se representa de modo convencional como A-H) y un sitio receptor rico en electrones (convencionalmente señalado con la letra B). La entidad A es un átomo (posiblemente unido a otros átomos) más electronegativo que el hidrógeno. El sitio B receptor de hidrógeno es posible que sea un átomo más electronegativo que el hidrógeno; resulta factible que el sitio sea también un enlace doble o triple, o puede ser un anillo de un hidrocarburo aromático. El complejo de enlace hidrógeno se representa formalmente como A-H$\cdots$B, donde los tres puntos señalan el enlace de hidrógeno.

Ejemplos de fuertes donadores de hidrógeno incluyen fluoruro de hidrógeno (HF), agua (HOH), peróxido de hidrógeno (HOOH), alcoholes (ROH), ácidos carboxílicos (RCOOH), amoniaco (H_2NH), aminas primarias (RNH_2), y aminas secundarias (R_2NH). En cada una de estas moléculas, uno o más átomos de hidrógeno se adhieren a otro átomo de un elemento altamente electronegativo (F, O o N; tabla 16.4). Los ácidos halogenados HCl, HBr y HI son también donadores de hidrógeno, como son pocas especies que contienen el enlace C-H. No obstante, la diferencia en electronegatividad entre el carbono y el hidrógeno no es

[15] Linus Pauling (1901-1994), químico estadounidense, galardonado en dos ocasiones con el premio Nobel.

grande (tabla 16.4), y la habilidad del H en C-H para funcionar como un donador de hidrógeno parece posible sólo cuando el átomo de carbono se une a sí mismo a átomos altamente electronegativos o sitios abundantes en electrones. De esta manera ejemplos comprobados de donadores de hidrógeno C-H incluyen cloroformo (Cl_3CH), diclorometano (Cl_2CH_2) y cianuro de hidrógeno (NCH).

Los elementos altamente electronegativos F, O y N sirven como sitios atómicos receptores de hidrógeno. Por lo tanto, HF, HOH, HOOH, ROH, RCOOH, H_2NH, R_2NH y NCH son receptores de hidrógeno. Aunque también los aldehídos (ROCH), cetonas (ROCR), éteres (ROR), ésteres (ROCOR) y aminas ternarias (R_3N), son especies que no tienen hidrógenos activos.

El fenómeno de enlace de hidrógeno se razona fácilmente. El H en especies donadoras A-H es deficiente de electrón debido a la alta electronegatividad de A. En consecuencia, el H es atraído al sitio receptor B rico en electrones. Desafortunadamente, tal descripción electrostática simple es incapaz de considerarse de manera cuantitativa para algunas características importantes del enlace de hidrógeno.[16] Como resultado, una contribución algebraica no puede atribuirse en general a la función potencial intermolecular $\mathcal{U}(r)$ para las interacciones de enlace de hidrógeno. No obstante, es factible indicar por ejemplo los tipos de pares intermoleculares para los que son importantes las interacciones de los enlaces de hidrógeno. En este caso, por conveniencia se sugiere la división de las interacciones de los enlaces de hidrógeno en dos clases: *asociación* y *solvatación*.

La asociación es una interacción de atracción entre las moléculas *de la misma clase*. En el contexto de enlace de hidrógeno, unas especies asociadas deben tener un hidrógeno activo y un sitio receptor de hidrógeno. Los ejemplos incluyen agua (el O es un sitio receptor), amoniaco (con N como sitio receptor), los alcoholes, las aminas primarias y secundarias y los ácidos carboxílicos. El enlace de hidrógeno por asociación se refleja a menudo de manera dramática en las propiedades (por ejemplo, punto de ebullición, calores de vaporización y viscosidades) de las especies puras.

Tabla 16.5: Interaciones del enlace de hidrógeno entre pares de especies

$\mathcal{D}$ = donador H no asociado; $\mathcal{A}$ = aceptor H no asociado; $\mathcal{AD}$ = especies asociadas

	$\mathcal{D}(1)$	$\mathcal{A}(1)$	$\mathcal{AD}(1)$
$\mathcal{D}(2)$	Sin enlace H	$\mathcal{D}(2) \cdots \mathcal{A}(1)$	$\mathcal{D}(2) \cdots \mathcal{AD}(1)$ $\mathcal{AD}(1) \cdots \mathcal{AD}(1)$
$\mathcal{A}(2)$	$\mathcal{D}(1) \cdots \mathcal{A}(2)$	Sin enlace H	$\mathcal{AD}(1) \cdots \mathcal{A}(2)$ $\mathcal{AD}(1) \cdots \mathcal{AD}(1)$
$\mathcal{AD}(2)$	$\mathcal{D}(1) \cdots \mathcal{AD}(2)$ $\mathcal{AD}(2) \cdots \mathcal{AD}(2)$	$\mathcal{AD}(2) \cdots \mathcal{A}(1)$ $\mathcal{AD}(2) \cdots \mathcal{AD}(2)$	$\mathcal{AD}(1) \cdots \mathcal{AD}(2)$ $\mathcal{AD}(2) \cdots \mathcal{AD}(1)$ $\mathcal{AD}(1) \cdots \mathcal{AD}(1)$ $\mathcal{AD}(2) \cdots \mathcal{AD}(2)$

La solvatación es una interacción de atracción entre las especies moleculares *diferentes*. Respecto al enlace de hidrógeno, la solvatación ocurre entre una especie que es un donador de hidrógeno y otra especie que es un receptor de hidrógeno. En la solvatación "pura", ninguna de las especies se asocia; un ejemplo es el sistema acetona/cloroformo, en el cual el cloroformo es (sólo) un donador de hidrógeno y la acetona (sólo) un

[16] Véase, por ejemplo, J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3a. edición, pp. 268-272, Harper & Row, Nueva York, 1983.

receptor de hidrógeno. De cualquier modo, la solvatación puede ocurrir entre las dos asociadas (por ejemplo, etanol y agua), entre un asociador y un donador de hidrógeno (por ejemplo, etanol y cloroformo), y entre un asociador y un receptor de hidrógeno (por ejemplo, etanol y acetona).

La tabla 16.5 sugiere los tipos de interacciones de enlace de hidrógeno que pueden ocurrir entre moléculas de diferentes clases. En tal caso, $\mathcal{D}$ denota una especie no asociada donadora de hidrógeno (por ejemplo, Cl_3CH o Br_3CH), $\mathcal{A}$ es un receptor de hidrógeno no asociado [por ejemplo, $(CH_3)_2CO$ o $(C_2H_5)_2O$], y $\mathcal{AD}$ es una especie que se puede asociar por enlaces de hidrógeno [por ejemplo, CH_3OH o $(C_2H_5)_2NH$]. Las mezclas con dos diferentes especies asociadas ofrecen una amplia variedad de oportunidades para enlace de hidrógeno. Por ejemplo, en una mezcla binaria de amoniaco(1) y agua(2), el dímero de enlace de hidrógeno quizá se forme de cuatro maneras: dos por solvatación y las otras por asociación:

```
H     H              H
N-H···O        HO-H···NH
H     H              H

H     H              H
N-H···NH       HO-H···O
H     H              H
```

Existe la urgencia de la evidencia experimental para las interacciones cuasiquímicas entre ciertos componentes polares donadores faltos de hidrógeno (ejemplo, piridinas, cetonas y aldehídos) e hidrocarburos aromáticos (entre ellos, benceno). En estos casos, los componentes polares no tienen hidrógenos activos, y por lo tanto no poseen enlaces de hidrógeno. A pesar de eso, se manifiesta un complejo que debe formarse. Mulliken[17] dio el nombre de *complejo donador-receptor de electrones* a ésta y otras entidades; se conocen más usualmente como *complejos de transferencia de carga*. Una explicación adecuada del complejo de transferencia de carga requiere el uso de conceptos de la teoría del orbital molecular, la cual no se desarrolla en este libro. De manera adicional, a causa de la casi ubicuidad aparente del fenómeno de transferencia de carga y de la intensidad variable a gran distancia de las interacciones, con frecuencia es muy difícil predecir cuándo se harán importantes contribuciones a las fuerzas intermoleculares. Mulliken y Person (*loc. cit.*) ofrecen una guía, pero muchos ingenieros opinarían del exhorto como un explicativo provechoso del complejo de transferencia de carga, en lugar de un ejercicio de predicción. Su papel es clarificar la clase de sistemas mencionados al principio de este párrafo.

16.6 COMPORTAMIENTO DE LAS PROPIEDADES DE EXCESO

Como se sugiere de la figura 11.4, las principales propiedades de exceso (G^E, H^E y S^E) es posible que muestren una variedad de combinaciones de signos, los cuales, además de las magnitudes relativas de estas cantidades, son útiles para propósitos técnicos cualitativos en ingeniería y para aclarar el fenómeno molecular que es la base del comportamiento observado de la solución. Abbott y colaboradores[18] han organizado informa-

[17] R. S. Mulliken y W. P. Person, *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, Wiley-Interscience, Nueva York, 1969.

[18] M. M. Abbot, J. P. O'Connell y veinte estudiantes de Rensselaer, *Chem. Eng. Educ.*, vol. 28, pp. 18-23 y 77, 1994.

ción $G^E/H^E/S^E$ de casi 400 mezclas líquidas binarias en un esquema visual que permite la identificación de patrones, tendencias y normas de comportamiento respecto a un *tipo de mezcla*. Más adelante, se describen las bases para el esquema y se presentan algunas generalizaciones importantes que son consecuencia de un examen de la información representativa.

Las propiedades de exceso para mezclas líquidas dependen principalmente de la temperatura y la composición; en consecuencia, la comparación de la información para diferentes mezclas se realiza mejor a T y x *fijas*. Ya que se dispone de mucha información de M^E a temperaturas cercanas al ambiente, T se elige como 298.15 K (25°C). Porque los valores extremos para M^E con frecuencia se presentan cerca de la composición equimolar; se fija $x_1 = x_2 = 0.5$.

La división de la ecuación (11.86) entre RT la coloca en forma adimensional:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{H^E}{RT} - \frac{S^E}{R} \tag{16.25}$$

Las seis posibles combinaciones del signo para las tres propiedades de exceso se enumeran en la tabla 16.6. Cada combinación define una región en el diagrama de la figura 16.4, que exhibe a G^E/RT en función de H^E/RT en forma de esquema.

Tabla 16.6: Definición de las regiones en el diagrama G^E/RT en función de H^E/RT

Región	Signo de G^E	Signo de H^E	Signo de S^E
I	+	+	+
II	+	+	–
III	+	–	–
IV	–	–	–
V	–	–	+
VI	–	+	+

A lo largo de la línea diagonal en la figura 16.4, $S^E = 0$. En las regiones a la derecha de la diagonal (V, VI y I), S^E es positiva; para las regiones a la izquierda de la diagonal (II, III y IV) S^E es negativa. Las líneas de S^E constante diferente de cero son paralelas a la diagonal.

La conveniencia en el diseño y explicación del comportamiento de G^E sugiere un enfoque en las contribuciones *entálpicas* (energéticas) y *entrópicas*, una separación propuesta por las ecuaciones (11.86) y (16.25). De acuerdo con estas ecuaciones, G^E puede ser positiva *o* negativa si H^E y S^E tienen el mismo signo. Si H^E y S^E son positivas y si G^E es también positiva, por lo tanto $H^E > T\,S^E$ y "domina la entalpía"; si H^E y S^E son positivas y G^E es negativa, en tal caso $T\,S^E > H^E$ y "domina la entropía". Un razonamiento similar se aplica cuando ambas H^E y S^E son negativas, lo que conduce a la identificación de las regiones I y IV en la figura 16.4 como regiones de *dominio de entalpía*, y las regiones III y VI como regiones de *dominio de la entropía*. Las nociones del dominio de entalpía y entropía pueden ser muy útiles para la explicación de los orígenes moleculares de comportamiento que se observa de la propiedad de la mezcla.

Abbott y colaboradores clasifican mezclas binarias orgánicas y orgánicas/acuosas por un simple esquema fundamentado en los conceptos de enlace de hidrógeno (sección 16.5). Una especie pura se clasifica como no polar ("NP": por ejemplo, benceno, tetracloruro de carbono, o *n*-heptano); polar pero no asociado ("NA": por ejemplo, acetona, cloroformo o éter dietílico); o polar y asociado ("AS": por ejemplo, ácido acético, etanol o agua). Con estas categorías de especies puras, existen por lo tanto seis tipos de mezclas binarias: NP/NP

(por ejemplo, benceno/*n*-heptano); NA/NP [por ejemplo, cloroformo/*n*-heptano, figura 11.4*a*)]; AS/NP [por ejemplo, etanol/*n*-heptano, figura 11.4*d*)]; NA/NA [por ejemplo, acetona/cloroformo, figura 11.4*c*)]; AS/NA [por ejemplo, etanol/cloroformo, figura 11.4*e*)]; y AS/AS [por ejemplo, etanol/agua, figura 11.4*f*)].

La figura 16.5 es un trazo gráfico de información G^E/RT en función de H^E/RT para 135 mezclas binarias diferentes a 298 K, con sistemas distinguidos de acuerdo con el esquema de clasificación NP/NA/AS. Por claridad, se omite principalmente información por la que las tres principales propiedades de exceso son muy pequeñas. A primera vista, la figura parece caótica, pero en una inspección a detalle surgen patrones importantes. En este caso se enlistan unas cuantas; cuando se proporcionan estadísticas, éstas se aplican al conjunto completo de información, la cual fue analizada por Abbott y colaboradores.

- Alrededor de 85% de las mezclas muestran G^E *o* H^E positiva (regiones I, II, III y VI); alrededor de 70% tienen G^E positiva *y* H^E positiva (regiones I y II). En estos términos G^E positiva y H^E positiva son las "normas".
- Alrededor de 60% de las mezclas se encuentran en las regiones I y IV, con sólo aproximadamente 15% en las regiones III y VI. De ese modo, la entalpía parece dominar más el comportamiento de una solución que la entropía.
- Las mezclas NP/NP (los círculos vacíos en la figura 16.5) tienden a concentrarse en las regiones I y VI: para tales mezclas, H^E y S^E son normalmente positivas. Cuando G^E es positiva (dominio de la entalpía), G^E/RT rara vez excede a 0.2. Si G^E es negativa (dominio de la entropía), G^E/RT raras veces es menor que –0.2.
- Las mezclas NA/NP (círculos llenos) se localizan a menudo en la región I, con una desviación ocasional importante a la región II. Así, G^E y H^E son positivas, como es (normalmente) S^E. Ambas, G^E y H^E, pueden ser grandes.

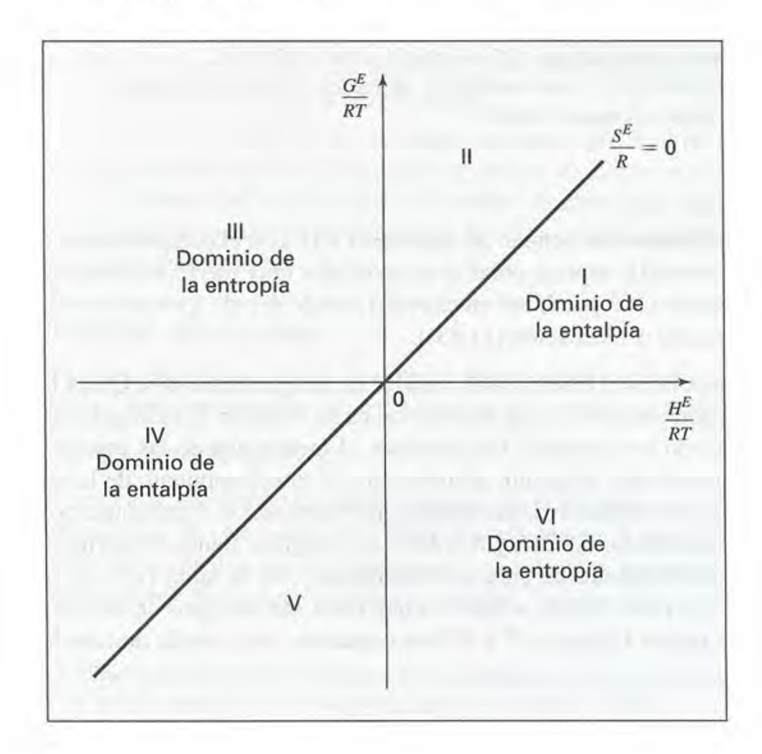


Figura 16.4: Diagrama de G^E/RT en función de H^E/RT en forma de esquema.

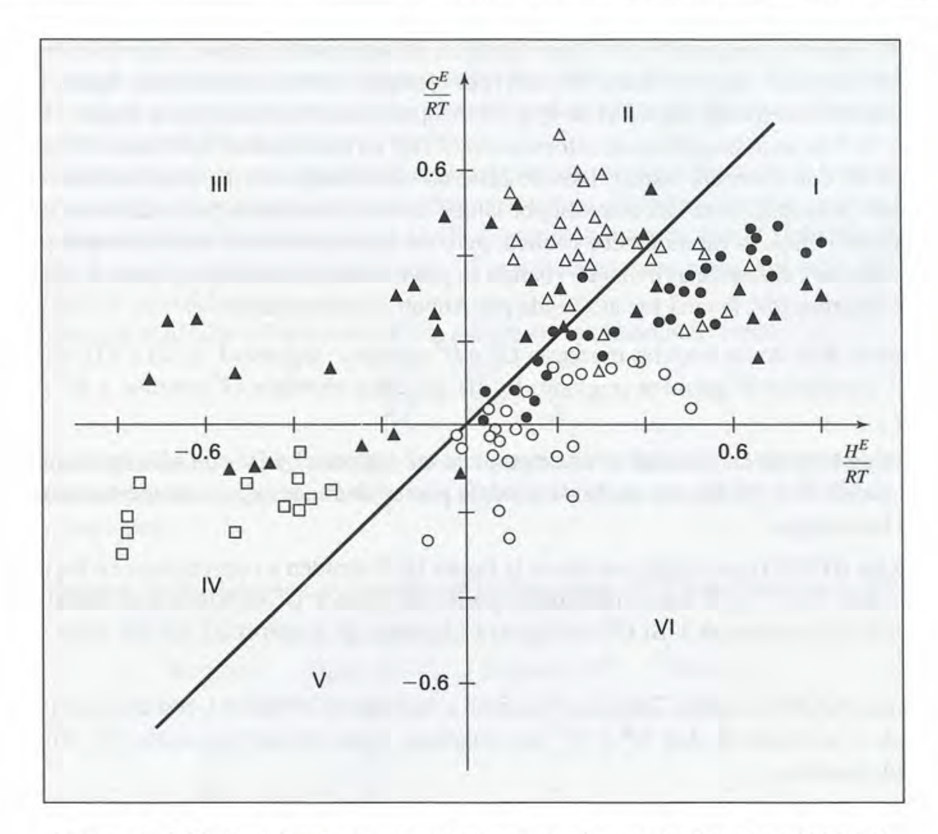


Figura 16.5: Propiedades de exceso equimolar para 135 mezclas binarias a 298.15 K.
Leyenda: ○ mezclas NP/NP; ● mezclas NA/NP; △ mezclas AS/NP; ▲ mezclas AS/NA y AS/AS; □ mezclas solvatantes NA/NA.

- Mezclas AS/NP (triángulos vacíos) invariablemente ocupan las regiones I o II, con el comportamiento de la región II (negativo S^E) favorecido cuando la especie polar es un asociador muy fuerte, tal como un alcohol o ácido carboxílico. En el último caso, G^E puede ser en extremo grande debido a los efectos de reforzamiento de H^E positivo y negativo para S^E [ecuación (11.83)].

- Las mezclas que contienen dos especies polares exhiben una diversidad de comportamientos. Quizá la más fácil de clasificar involucra solvatación pura, en la cual una especie es un donador de hidrógeno no asociado y la otra un receptor de hidrógeno no asociado. En este caso, al menos una de las especies tiene una polaridad efectiva extremadamente alta (ejemplo, acetonitrilo), el comportamiento de la región IV se obtiene: G^E, H^E y S^E son negativos (dominio de la entalpía). Los ejemplos se representan por cuadros vacíos en la figura 16.5. Para las mezclas AS/NA y AS/AS (los triángulos llenos en la figura 16.5), está disponible una variedad de posibilidades de enlace de hidrógeno (ver la tabla 16.5), y es imposible hacer generalizaciones fáciles. A pesar de eso se observa que éstos son los tipos de mezclas con una importante representación en la región III; aquí, H^E y S^E son negativos, aun cuando domina la entropía.

16.7 BASES MOLECULARES PARA EL COMPORTAMIENTO DE MEZCLAS

Las relaciones entre las propiedades de exceso y los cambios de una propiedad de mezclado (sección 12.3) facilitan el análisis del fenómeno molecular, el cual ocasiona al observar el comportamiento de una propiedad de exceso. Una conexión esencial se proporciona por la ecuación (12.33), que afirma la identidad de H^E y ΔH. De esa manera, el punto central son los *procesos de mezclado* (y por lo tanto en ΔH) para explicar el comportamiento de H^E.

El signo y la magnitud de ΔH de manera aproximada refleja las diferencias en las intensidades de las atracciones intermoleculares entre pares de especies distintas por un lado, y pares de especies similares por el otro. En el proceso de mezclado estándar (figura 12.10) las interacciones entre especies similares se interrumpen, en tanto que las interacciones entre las especies diferentes se promueven. Si las fuerzas de atracción en especies diferentes son más *débiles* que el promedio de las especies de la misma clase, en consecuencia, se requiere más energía en el proceso de mezclado para romper las fuerzas de atracción de especies similares de lo que se dispone por la formación de fuerzas de atracción en especies diferentes. En este caso $\Delta H(= H^E)$ es positiva, o sea, el proceso de mezclado es endotérmico. Si las atracciones en especies diferentes son *intensas*, entonces ΔH es negativa, y el proceso de mezclado es exotérmico.

En las secciones 16.1 y 16.5 se identifican interacciones de atracción intermoleculares de cuatro clases: dispersión, inducción, electrostática directa y cuasiquímica. Una lista que resume los puntos importantes es:

- De las cuatro interacciones de atracción, la fuerza de dispersión siempre se halla presente. Domina cuando las moléculas que interactúan son no polares y ligeramente polares. (Ver la tabla 16.2 y el análisis adjunto.)
- La fuerza de inducción requiere que al menos una de las especies que interaccionan sea polar, la cual es normalmente la más débil de las fuerzas de atracción intermoleculares "físicas" (tabla 16.2).
- Para las moléculas neutras, la más simple y normalmente la más fuerte es la fuerza electrostática directa la que funciona entre dos dipolos permanentes. Esta fuerza puede dominar las interacciones de atracción "física" cuando las moléculas presentan una alta polaridad efectiva, es decir, si son pequeñas y tienen grandes dipolos permanentes.
- Las fuerzas cuasiquímicas, cuando aparecen, pueden ser las más fuertes de las cuatro fuerzas de atracción intermolecular. De cualquier modo, su existencia requiere un carácter químico especial de las moléculas que interaccionan. El enlace de hidrógeno es la interacción más importante de este tipo, si bien el complejo de transferencia de cargas puede desempeñar un papel aún más sustancial en algunos tipos de sistemas.

Entalpía de exceso

Con estas nociones en mente, se ofrecen algunas explicaciones de los signos que se observan y las magnitudes de $H^E(= \Delta H)$ para mezclas líquidas binarias de los tipos que se examinaron en la sección 16.6.

- *H^E de mezclas NP/NP*

En este caso, las fuerzas de dispersión son con frecuencia las únicas fuerzas intermoleculares de atracción de importancia. De este modo, H^E refleja los efectos de la energía que se asocia con la desorganización de las interacciones de dispersión entre especies similares, y la promoción simultánea de interacción de dispersión entre especies diferentes. La teoría molecular[19] sugiere que las fuerzas de dispersión entre especies diferentes

[19] Véase, por ejemplo, J. M. Prausnitz, R. N. Litchenthaler y E. G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2a. edición, sección 4.4, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

resultan más débiles que el promedio de fuerzas de dispersión entre especies similares. (Se considera la base molecular de la regla "similar prefiere similar" de química elemental.) Por lo tanto, en este caso se espera que H^E sea positivo. Esto es lo que usualmente se observa por las mezclas NP/NP (figura 16.5).

- *H^E de mezclas NA/NP*

Para esta clase de mezclas, las interacciones entre moléculas de especies similares son *diferentes en género* para las dos especies. En particular, dos moléculas de especies polares experimentan una interacción electrostática directa y una (usualmente débil) interacción de inducción, en adición a la interacción de dispersión común; en este caso, las fuerzas de atracción son más fuertes que como se observaría para especies no polares de tamaño y geometría similares. Por otro lado, la interacción entre especies diferentes involucra sólo las fuerzas de dispersión y (débil) de inducción. En consecuencia, se espera que H^E sea positivo, sólo mayor que para otras mezclas similares NP/NP. Al calcular el promedio, la experimentación corrobora esto (figura 16.5).

- *H^E de mezclas AS/NP*

Como para mezclas NP/NP y NA/NP, se espera que H^E sea positivo; esto es lo que se muestra en la figura 16.5. De cualquier modo, con frecuencia se observa que H^E tiene una magnitud mesurable, habitualmente menor que la de H^E para mezclas similares NA/NP. La razón de esto es la singular intensidad de las interacciones similares para las especies polares asociativas. En tal caso, es probable que el complejo de enlace de hidrógeno para las especies polares persista en solución hasta diluciones muy altas, de ese modo la atenuación de valores positivos grandes de H^E se espera de argumentos simples interrupción/promoción.

- *H^E de mezclas de solvatación NA/NA*

Estas mezclas son los mayores ocupantes de la región IV en la figura 16.5. Ya que ninguna de las especies se asocia por enlace de hidrógeno, las fuerzas de atracción entre las especies similares resultan de las interacciones de dispersión, inducción y dipolo/dipolo. El mismo tipo de interacción se obtiene para moléculas diferentes, pero en la adición está superpuesta una atracción fuerte debido a la formación de un complejo de solvatación del enlace de hidrógeno. El efecto neto es un valor negativo para H^E; el sistema es exotérmico.

- *H^E de mezclas de AS/NA y AS/AS*

Los cuatro tipos de interacciones de atracción ocurren entre especies diferentes y al menos una de las especies puras. Así, el signo y la magnitud de H^E reflejan un balance entre efectos competitivos de interacciones dipolo/dipolo, asociación y solvatación. Es difícil una predicción cualitativa de un comportamiento entálpico, excepto por analogía. La figura 16.5 sugiere la diversidad del comportamiento que se observa para tales mezclas.

Entropía de exceso

La entropía en exceso se relaciona a ΔS por medio de las ecuaciones (12.38) y (12.35). Así que,

$$S^E = \Delta S - \Delta S^{id} \tag{16.26}$$

donde

$$\Delta S^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i \tag{12.35}$$

Una solución ideal es la que contiene moléculas de tamaño y forma idénticos y para la que las fuerzas intermo-

leculares son las mismas para todos los pares de moléculas, ya sean similares o diferentes. Para tal solución hipotética, el cambio de la entropía de mezclado, que se da por la ecuación (12.35), es siempre positivo.

En una mezcla real, las moléculas de diferentes especies tienen distintos tamaños y/o formas, y la fuerza intrínseca de las interacciones moleculares es diferente de pares de moléculas disímiles. Como resultado, ΔS para una mezcla real puede ser mayor o menor que ΔS^{id}, y mediante la ecuación (16.26), S^E puede ser positiva o negativa. El comportamiento de S^E se razona de una manera más conveniente al considerar de modo separado por una parte los efectos de *tamaño/forma* y por otra los efectos *estructurales*. (La palabra "estructura" se refiere al orden que se produce en el nivel molecular mediante las fuerzas intermoleculares.)

Los efectos puros de tamaño y forma dan como resultado ΔS más grandes que en ΔS^{id} y por lo tanto proporcionan contribuciones positivas de S^E. Prausnitz y colaboradores[20] analizan las funciones relativas de tamaño y forma, y dan referencias a la literatura relevante. Si tan sólo se consideran los efectos de tamaño, un límite superior aproximado a esta contribución para S^E se da mediante la *ecuación de Flory-Huggins*:

$$S^E = -R \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} \qquad \text{donde} \qquad \Phi_i \equiv \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j}$$

En este caso, Φ, es el volumen aparente, y V_i el volumen molar de las especies puras.

Las contribuciones estructurales de ΔS (por lo tanto para S^E) reflejan principalmente las fuerzas relativas de las atracciones intermoleculares competitivas. Considere el mezclado de una especie polar no asociada (por ejemplo, acetona) con una especie no polar (como *n*-hexano). Energéticamente, el resultado neto del proceso de mezclado se determina principalmente por la energía que se asocia con la interrupción de interacciones dipolo/dipolo, como se analiza con anterioridad respecto a H^E para mezclas NA/NP. Respecto a la entropía, éste es un proceso de *ruptura de estructura* donde los conjuntos moleculares que se promueven por una interacción fuerte dipolo/dipolo se *separan* por mezclado.

Considere en lugar del mezclado de dos especies polares no asociadas, una el donador de hidrógeno y otra el receptor de hidrógeno (por ejemplo, cloroformo/acetona, figura 11.4*c*). Energéticamente, el resultado neto del proceso de mezclado se determina principalmente por la energía que se asocia con la formación de un complejo de solvatación, como se analizó anteriormente respecto a H^E por mezclas de solvatación NA/NA. Éste es un proceso de *formar* una *estructura*, donde los conjuntos moleculares promovidos por una interacción cuasiquímica fuerte se *forman* en el mezclado.

El rompimiento de la estructura implica una contribución positiva a S^E ($\Delta S > \Delta S^{id}$), y al hacer la estructura es una contribución negativa a S^E ($\Delta S < \Delta S^{id}$). Cuando se usa en conjunto con argumentos de tamaño y forma, estas simples nociones ayudan a explicar los signos que se observan para S^E. A manera de ejemplo, se debe considerar de nuevo las mezclas líquidas binarias de los tipos que se estudian en la sección 16.6.

- *S^E de mezclas NP/NP*

En ausencia de efectos significativos de tamaño/forma, S^E es usualmente positivo, debido a la relativa debilidad de atracciones intermoleculares de especies diferentes *versus* especies similares. De ese modo, el rompimiento de la estructura en el mezclado es más fuerte que en la formación de la estructura; no obstante, la contribución de la entalpía a G^E es a menudo dominante, y el comportamiento de la región I prevalece. Para mezclas de especies de tamaño significativamente diferente (por ejemplo, *n*-hexano/*n*-hexadecano), las contribuciones positivas de tamaño/forma pueden reforzar los efectos estructurales, produciendo valores de S^E lo suficiente grandes para que domine la entropía; por consiguiente, G^E es negativa y se observa el comportamiento de la región VI.

[20] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler y E. G. de Azevedo, *op. cit.*, sección 7.4.

- *S^E de mezclas NA/NP*

Como se ha visto, en este caso el proceso de mezclado involucra principalmente el rompimiento de la estructura (contribuciones positivas a S^E). Los efectos de tamaño y forma pueden tener una influencia mayor para producir una S^E positiva real. No obstante, H^E con frecuencia también es grande, y la entalpía casi siempre domina (región I).

- *S^E de mezclas AS/NP*

El mezclado promueve de modo nominal una interrupción de *rompimiento* de estructura de complejos de enlace de hidrógeno de las especies asociadas. De cualquier modo, la persistencia de estos complejos en solución hasta diluciones muy altas pueden reducir mucho esta contribución positiva a S^E, conduciendo a valores negativos de S^E en gran parte del intervalo de composición. Este efecto se percibe para mezclas de asociantes fuertes (por ejemplo, alcoholes y ácidos carboxílicos) con hidrocarburos. Una muestra es el sistema etanol/*n*-heptano de la figura 11.4*d)*, el cual señala el comportamiento de la región II.

- *S^E de mezclas de solvatación NA/NA*

Como se observa en un análisis previo, esto es de manera predominante una situación de *formación* de estructura, y S^E es negativo. No obstante, H^E es también negativa (y grande), de donde la entalpía con frecuencia domina, al hacer G^E negativa (región IV).

- *S^E de mezclas AS/NA y AS/AS*

Las complejidades que se examinaron respecto a H^E se aplican de igual manera a S^E; los efectos del rompimiento de la estructura y la formación de la estructura compiten para proporcionar una variedad de combinaciones de signos y un intervalo de magnitudes para S^E.

16.8 EVL POR SIMULACIÓN MOLECULAR

En las secciones 16.2, 16.3 y 16.4 se describe cómo las propiedades termodinámicas macroscópicas, como la energía interna, la entropía y la energía de Helmholtz se conectan a las propiedades de cada una de las moléculas y sus ensambles. Estas conexiones se utilizan en forma cuantitativa por los conjuntos de moléculas a través de simulación por computadora.[21] Dicha aproximación se ha aplicado también directamente al EVL, primero a especies puras y a mezclas binarias y ternarias simples. La descripción de las suposiciones, métodos y procesos de cálculo se da por Panagiotopoulos[22] y en una revisión extensa por Gubbins.[23] Sus extensas referencias son una guía para la literatura más significativa.

El método requiere funciones convenientes de energía potencial intermolecular $\mathcal{U}(r)$ y la solución de las ecuaciones de la mecánica estadística por los ensambles de las moléculas. Como se menciona en la sección 16.1, las funciones de la energía potencial son principalmente empíricas. Excepto por las moléculas más sim-

[21] M. P. Allen y D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1989; D. Frenkel y B. Smith, *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, 1996.

[22] A. Z. Panagiotopoulos, *Molecular Simulation*, vol. 9, pp. 1-23, 1992.

[23] K. E. Gubbins, "Applications of Molecular Theory to Phase Equilibrium Predictions" in *Models for Thermodynamic and Phase Equilibrium Calculations*, S. I. Sandler, editor, pp. 507-600, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1994.

ples $\mathcal{U}(r)$, no se puede predecir por cálculos *ab initio*[24] debido a una rapidez inadecuada de la computadora. Por lo tanto, se emplean las funciones semiempíricas que se fundamentan en la teoría de la mecánica cuántica y la información experimental.

Se usan dos procedimientos para un gran número de cálculos por computadora, ya que se requieren para tratar los ensambles moleculares. El primero, propuesto por Panagiotopoulos[25] conocido como método directo Monte Carlo del ensamble de Gibbs. Se consideran dos fases separadas, cada una se representa por un número finito de moléculas contenidas en una caja de simulación, ambas a la misma temperatura que se específica pero con densidades y composiciones iniciales diferentes. La idea es implementar una secuencia de perturbaciones que conduzca en forma gradual a ambas fases al equilibrio. Esto finalmente asegura el equilibrio interno de cada fase por separado, la igualdad tanto de las presiones entre las dos fases como de los potenciales químicos para cada especie en las dos fases. Por lo tanto, las perturbaciones ("movimientos") designadas para realizar estas condiciones de equilibrio son:

1. Un desplazamiento aleatorio de moléculas dentro de cada caja. Éstos son movimientos acostumbrados de la simulación de Monte Carlo, que asegura el equilibrio interno y genera el ensamble en que se basa la función de partición, lo que conduce a un conjunto de propiedades termodinámicas para las moléculas de cada caja.

2. Un cambio de volumen aleatorio igual y opuesto en las dos cajas. Estos movimientos alteran las presiones en las cajas y, por último, alcanzan su igualdad. Mientras que las presiones cambian, el avance de la simulación de Monte Carlo en las cajas genera el desarrollo de propiedades termodinámicas.

3. Una transferencia aleatoria de las moléculas entre las dos cajas. Dicha actividad modifica las composiciones y los potenciales químicos μ_i de las especies en las cajas, y por último se logra la igualdad de los potenciales químicos para cada especie de las dos cajas. Estos movimientos también contribuyen al desarrollo de las propiedades termodinámicas de las moléculas en las cajas.

Los movimientos se pueden aceptar o rechazar según ciertas posibilidades que aseguren la progresión en promedio de los estados de la energía de Gibbs mínima para las dos cajas consideradas juntas. Se logra el equilibrio de fases en el estado de energía de Gibbs total mínima.

Una limitación del método Monte Carlo del ensamble de Gibbs es que la exitosa transferencia de las moléculas entre las fases (punto 3) se torna difícil (improbable) para fluidos densos, puesto que realiza un cálculo en un tiempo excesivo; en tal caso, se emplea un segundo procedimiento, más indirecto. La idea es calcular los potenciales químicos de las especies en cada caja para un intervalo de estados. Por lo tanto, las composiciones de equilibrio se identifican como aquellos estados que cuentan con la misma temperatura, presión y potencial químico para cada especie en las dos cajas. Es necesario llevar a cabo muchos más cálculos para este método que por el procedimiento directo, excepto donde la etapa de la transferencia molecular se vuelva complicada. Para fluidos de alta densidad y sólidos, se prefiere el proceso indirecto.

La simulación molecular no es un método de rutina para cálculos de EVL ni sustituye a la información experimental. En la actualidad es más útil extrapolar las condiciones no accesibles por otros medios.

[24] Locución latina que significa: desde el inicio, es decir, desde los primeros fundamentos.

[25] A. Z. Panagiotopoulos, *Molecular Physics*, vol. 61, pp. 813-826, 1987.

El procedimiento del ensamble de Gibbs también se ha empleado para calcular isotermas de adsorción para sistemas simples. La aproximación se ilustra[26] a través de cálculos para un poro cilíndrico recto donde interacciones moleculares fluido/fluido y fluido/adsorbente se pueden representar por la función de energía potencial de Lennard-Jones [(ecuación (16.1)]. Los cálculos de simulación se hacen también para isotermas de metano y etano adsorbidos en un modelo de poro ranurado carbonáceo.[27] De igual forma se calculan los calores isoestéricos de adsorción.[28]

PROBLEMAS

16.1. El siguiente potencial rectilíneo es un potencial de pozo cuadrado aumentado [vea la ecuación (16.11)]:

$$
\begin{aligned}
\mathcal{U} &= \infty && \text{para} \quad r \leq d \\
\mathcal{U} &= \xi && \text{para} \quad d \leq r \leq k \cdot d \\
\mathcal{U} &= -\epsilon && \text{para} \quad k \cdot d \leq r \leq l \cdot d \\
\mathcal{U} &= 0 && \text{para} \quad l \cdot d \leq r
\end{aligned}
$$

En este caso, las cantidades k, l, ξ y ϵ son constantes positivas, con $k < l$. Dibuje un esquema de este potencial y encuentre una expresión algebraica para el segundo coeficiente virial $B(T)$. Demuestre que $B(T)$ para este modelo es posible que muestre un *máximo* respecto a T.

16.2. La tabla 16.2 se aplica para pares de moléculas *similares*. Prepare una tabla semejante para todos los pares de moléculas *diferentes* que contiene las especies siguientes: metano, n-heptano, cloroformo, acetona y acetonitrilo. Analice el resultado. Información adicional a los valores que aparecen en la tabla 16.2. Para el metano, $\mu = 0$, $\hat{\alpha} = 2.6 \times 10^{-24}$ cm^3, $I = 2.1 \times 10^{-18}$ J. Para el n-heptano, $\mu = 0$, $\hat{\alpha} = 13.6 \times 10^{-24}$ cm^3, $I = 1.7 \times 10^{-18}$ J.

16.3. El calor de mezclado (o calor de solución) es *negativo* para los sistemas representados en las figuras 12.14, 12.17 y 12.19. Proponga explicaciones moleculares de *por qué* es esto.

16.4. La numerología ingenua sugiere que debe haber $2^3 = 8$ posibles combinaciones del signo para G^E, H^E y S^E. La tabla 16.6 muestra solamente seis. ¿Por qué?

[26] A. Z. Panagiotopoulos, *Molecular Physics*, vol. 62, pp. 701-719, 1987.

[27] R. F. Cracknell y David Nicholson, *Adsorption*, vol. 1, p. 7, 1995.

[28] R. F. Cracknell, David Nicholson y N. Quirke, *Molecular Simulation*, vol. 13, p. 161, 1994.

16.5. La lista a continuación es información de la entalpía de exceso a 25°C para dos series de mezclas de líquidos binarios equimolares. Explique por qué la mezcla que contiene benceno "se distingue" en cada serie.

Series	Mezcla	$H^E/J\ mol^{-1}$
A	CH2Cl2/benceno	–18.
	/ciclohexano	1 188.
	/*n*-hexano	1 311.
B	acetona/benceno	144.
	/ciclohexano	1 574.
	/*n*-hexano	1 555.

16.6. ¿Qué *signos* esperaría observar para G^E, H^E y S^E para las soluciones líquidas equimolares de los siguientes pares de especies a 298 K? Explique sus respuestas.

a) Acetona/ciclohexano
b) Acetona/diclorometano
c) Anilina/ciclohexano
d) Benceno/disulfito de carbono
e) Benceno/*n*-hexano
f) Cloroformo/1,4-dioxano
g) Cloroformo/*n*-hexano
h) Etanol/*n*-nonano

16.7. La cantidad $\delta_{ij} \equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$ desempeña un papel en la termodinámica de mezclas de gas a bajas presiones: vea, por ejemplo, la ecuación (14.4) para $\hat{\phi}_i$. Esta cantidad puede ser positiva o negativa, dependiendo de la naturaleza química de las especies *i* y *j*. ¿Para qué tipo de pares moleculares uno esperaría que δ_{ij} sea

a) Positivo; *b*) Negativo; *c*) Esencialmente cero?

16.8. La tabla 10.1 incluye constantes de Henry para tres gases hidrocarburos C2 disueltos en agua a 25°C. Explique la tendencia observada, a saber,

$$\mathcal{H}_{\text{etano}} > \mathcal{H}_{\text{etileno}} > \mathcal{H}_{\text{acetileno}}$$

16.9. Luego de interpretar la entropía como una medida cualitativa de la "estructura" u "orden" de una fase, sugiera por qué los calores latentes ΔH^{sl}, ΔH^{lv} y ΔH^{sv} son positivos.

16.10. Determine de la ecuación (16.20) valores numéricos de las entropías absolutas en el estado de gas ideal a 1 bar y 298.15 K para el argón, el kriptón y el xenón. Haga la comparación con los valores del NIST Chemistry WebBook.

Recordatorio: h (constante de Planck) = 6.626×10^{-34} J s
k (constante de Boltzmann) = 1.381×10^{-23} J K^{-1}
N_A (número de Avogadro) = 6.023×10^{23} mol^{-1}

16.11. El calor de vaporización en el punto de ebullición normal es una medida aproximada de la intensidad de las fuerzas intermoleculares en la fase líquida. ¿Por qué? Los compuestos metano y agua tienen masas molares y valores de T_{r_n} semejantes. Aún así, para el metano $\Delta H_n^{lv} = 8.17$ kJ mol^{-1} y para el agua $\Delta H_n^{lv} = 40.66$ kJ mol^{-1}. Explique la diferencia considerable.

16.12. La capacidad calorífica molar de un líquido normalmente es mayor que su capacidad calorífica en fase vapor a una presión mesurada y la misma temperatura. ¿Por qué?

16.13. Haga uso de argumentos clásicos para estimar la separación promedio (en m) entre partículas de gas ideal a 300 K y 1 bar. Comente sus argumentos.

Apéndice A

Factores de conversión y valores de la constante de los gases

Ya que los libros de referencia modelo contienen información en diversas unidades, se incluyen las tablas A.1 y A.2 para ayudar en la conversión de valores de un conjunto de unidades a otra. Aquellas unidades que no tienen conexión con el sistema del SI se encuentran entre paréntesis. Las definiciones siguientes son las que sobresalen:

(pie)	$\equiv$	En Estados Unidos, se define el pie $\equiv 3.048 \times 10^{-1}$ m
(pulg)	$\equiv$	En Estados Unidos se define la pulgada $\equiv 2.54 \times 10^{-2}$ m
(gal)	$\equiv$	En Estados Unidos se define el galón $\equiv 231(\text{in})^3$
(lb_m)	$\equiv$	En Estados Unidos se define la libra *masa* (sistema avoirdupois)
	$\equiv$	4.5359237×10^{-1} kg
(lb_f)	$\equiv$	fuerza necesaria para acelerar 1(lbm) a 32.1740(ft) s^{-2}
(atm)	$\equiv$	presión atmosférica estándar $\equiv$ 101 325 Pa
(psia)	$\equiv$	presión absoluta en libras *fuerza* por pulgada cuadrada
(torr)	$\equiv$	presión ejercida por 1 mm de mercurio a 0°C y gravedad estándar
(cal)	$\equiv$	caloría termoquímica
(Btu)	$\equiv$	unidad térmica inglesa para la tabla de vapor internacional
(lb mole)	$\equiv$	masa en libras *masa* con un valor numérico igual a la masa molar
(R)	$\equiv$	temperatura absoluta en Rankins

Los factores de conversión de la tabla A.1 se refieren a una unidad básica o deducida del sistema SI. Las conversiones entre otros pares de unidades para una cantidad conocida se efectúan como en el siguiente ejemplo:

$$1 \text{ bar} = 0.986923(\text{atm}) = 750.061(\text{torr})$$

así

$$1(\text{atm}) = \frac{750.061}{0.986923} = 760.00(\text{torr})$$

Tabla A.1: Factores de conversión

Cantidad	Conversión
Longitud	$1\ \text{m} = 100\ \text{cm}$
	$= 3.28084(\text{ft}) = 39.3701(\text{pulg})$
Masa	$1\ \text{kg} = 10^3\ \text{g}$
	$= 2.20462(\text{lb}_\text{m})$
Fuerza	$1\ \text{N} = 1\ \text{kg m s}^{-2}$
	$= 10^5(\text{dina})$
	$= 0.224809(\text{lb}_\text{f})$
Presión	$1\ \text{bar} = 10^5\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-2} = 10^5\ \text{N m}^{-2}$
	$= 10^5\ \text{Pa} = 10^2\ \text{kPa}$
	$= 10^6(\text{dina})\ \text{cm}^{-2}$
	$= 0.986923(\text{atm})$
	$= 14.5038(\text{psia})$
	$= 750.061(\text{torr})$
Volumen	$1\ \text{m}^3 = 10^6\ \text{cm}^3 = 10^3\ \text{litros}$
	$= 35.3147(\text{pie})^3$
	$= 264.172(\text{gal})$
Densidad	$1\ \text{g cm}^{-3} = 10^3\ \text{kg m}^{-3}$
	$= 62.4278(\text{lb}_\text{m})(\text{pie})^{-3}$
Energía	$1\ \text{J} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2} = 1\ \text{N m}$
	$= 1\ \text{m}^3\ \text{Pa} = 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{bar} = 10\ \text{cm}^3\ \text{bar}$
	$= 9.86923\ \text{cm}^3(\text{atm})$
	$= 10^7(\text{dina})\ \text{cm} = 10^7(\text{erg})$
	$= 0.239006(\text{cal})$
	$= 5.12197 \times 10^{-3}(\text{pie})^3\ (\text{psia}) = 0.737562(\text{pie})(\text{lb}_\text{f})$
	$= 9.47831 \times 10^{-4}(\text{Btu}) = 2.77778 \times 10^{-7}\ \text{kWhr}$
Potencia	$1\ \text{kW} = 10^3\ \text{W} = 10^3\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-3} = 10^3\ \text{J s}^{-1}$
	$= 239.006(\text{cal})\ \text{s}^{-1}$
	$= 737.562(\text{pie})(\text{lb}_\text{f})\ \text{s}^{-1}$
	$= 0.947831(\text{Btu})\ \text{s}^{-1}$
	$= 1.34102(\text{hp})$

Tabla A.2: Valores de la constante universal de los gases

$$
\begin{aligned}
R &= 8.314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} = 8.314\ \text{m}^3\ \text{Pa mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \\
&= 83.14\ \text{cm}^3\ \text{bar mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} = 8\,314\ \text{cm}^3\ \text{kPa mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \\
&= 82.06\ \text{cm}^3(\text{atm})\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} = 62\,356\ \text{cm}^3(\text{torr})\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} \\
&= 1.987(\text{cal})\ \text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1} = 1.986(\text{Btu})(\text{lb mole})^{-1}(\text{R})^{-1} \\
&= 0.7302(\text{ft})^3(\text{atm})(\text{lb mol})^{-1}(\text{R})^{-1} = 10.73(\text{ft})^3(\text{psia})(\text{lb mol})^{-1}(\text{R})^{-1} \\
&= 1\,545(\text{ft})(\text{lb}_\text{f})(\text{lb mol})^{-1}(\text{R})^{-1}
\end{aligned}
$$

Apéndice B

Propiedades de especies puras

Tabla B.1 Propiedades características de especies puras

Para varias especies químicas, se listan los valores de la masa molar (peso molecular), factor acéntrico ω, temperatura crítica T_c, presión crítica P_c, factor de compresibilidad crítico Z_c, volumen molar crítico V_c y punto de ebullición normal T_n. Resumidos y reproducidos con autorización del Proyecto 801, DIPPR®, Design Institute for Physical Property Data of the American Institute of Chemical Engineers. La recopilación total de datos, 1 405 sustancias químicas existentes en 1995, está publicada por T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul y C. C. Stebbins, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Taylor & Francis, Bristol, PA. Se incluyen valores para 26 constantes físicas y los valores por regresión de los parámetros para las ecuaciones de dependencia con la temperatura de 13 propiedades termodinámicas y de transporte.

Versiones electrónicas de los mismos autores incluyen:

- *DIPPR® Data Compilation of Pure Compound Properties*, Archivos ASCII, Nacional Institute of Science and Tecnology, Standard Referente Data, Gaithersburg, MD, 1 458 sustancias químicas existentes en 1995.

- *DIPPR® Data Compilation, Student DIPPR Database*, Versión PC-DOS, Nacional Institute of Science and Technology, Standard Reference Data, Gaithersburg, MD, 100 sustancias químicas comunes para propósitos de enseñanza, 1995.

Tabla B.1: Propiedades características de especies puras

	Masa molar	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c cm^3 mol^{-1}	T_n/K
Metano	16.043	0.012	190.6	45.99	0.286	98.6	111.4
Etano	30.070	0.100	305.3	48.72	0.279	145.5	184.6
Propano	44.097	0.152	369.8	42.48	0.276	200.0	231.1
n-Butano	58.123	0.200	425.1	37.96	0.274	255.	272.7
n-Pentano	72.150	0.252	469.7	33.70	0.270	313.	309.2
n-Hexano	86.177	0.301	507.6	30.25	0.266	371.	341.9
n-Heptano	100.204	0.350	540.2	27.40	0.261	428.	371.6
n-Octano	114.231	0.400	568.7	24.90	0.256	486.	398.8
n-Nonano	128.258	0.444	594.6	22.90	0.252	544.	424.0
n-Decano	142.285	0.492	617.7	21.10	0.247	600.	447.3
Isobutano	58.123	0.181	408.1	36.48	0.282	262.7	261.4
Isooctano	114.231	0.302	544.0	25.68	0.266	468.	372.4
Ciclopentano	70.134	0.196	511.8	45.02	0.273	258.	322.4
Ciclohexano	84.161	0.210	553.6	40.73	0.273	308.	353.9
Metilciclopentano	84.161	0.230	532.8	37.85	0.272	319.	345.0
Metilciclohexano	98.188	0.235	572.2	34.71	0.269	368.	374.1
Etileno	28.054	0.087	282.3	50.40	0.281	131.	169.4
Propileno	42.081	0.140	365.6	46.65	0.289	188.4	225.5
1-Buteno	56.108	0.191	420.0	40.43	0.277	239.3	266.9
cis-2-Buteno	56.108	0.205	435.6	42.43	0.273	233.8	276.9
trans-2-Buteno	56.108	0.218	428.6	41.00	0.275	237.7	274.0
1-Hexeno	84.161	0.280	504.0	31.40	0.265	354.	336.3
Isobutileno	56.108	0.194	417.9	40.00	0.275	238.9	266.3
1,3-Butadieno	54.092	0.190	425.2	42.77	0.267	220.4	268.7
Ciclohexeno	82.145	0.212	560.4	43.50	0.272	291.	356.1
Acetileno	26.038	0.187	308.3	61.39	0.271	113.	189.4
Benceno	78.114	0.210	562.2	48.98	0.271	259.	353.2
Tolueno	92.141	0.262	591.8	41.06	0.264	316.	383.8
Etilbenceno	106.167	0.303	617.2	36.06	0.263	374.	409.4
Cumeno	120.194	0.326	631.1	32.09	0.261	427.	425.6
o-Xileno	106.167	0.310	630.3	37.34	0.263	369.	417.6
m-Xileno	106.167	0.326	617.1	35.36	0.259	376.	412.3
p-Xileno	106.167	0.322	616.2	35.11	0.260	379.	411.5
Estireno	104.152	0.297	636.0	38.40	0.256	352.	418.3
Naftaleno	128.174	0.302	748.4	40.51	0.269	413.	491.2
Bifenilo	154.211	0.365	789.3	38.50	0.295	502.	528.2
Formaldehído	30.026	0.282	408.0	65.90	0.223	115.	254.1
Acetaldehído	44.053	0.291	466.0	55.50	0.221	154.	294.0
Acetato de metilo	74.079	0.331	506.6	47.50	0.257	228.	330.1
Acetato de etilo	88.106	0.366	523.3	38.80	0.255	286.	350.2
Acetona	58.080	0.307	508.2	47.01	0.233	209.	329.4
Metil etil cetona	72.107	0.323	535.5	41.50	0.249	267.	352.8
Éter dietílico	74.123	0.281	466.7	36.40	0.263	280.	307.6
Éter metil *t*-butílico	88.150	0.266	497.1	34.30	0.273	329.	328.4

Tabla B.1: *(Continúa)*

	Masa molar	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c cm^3 mol^{-1}	T_n/K
Metanol	32.042	0.564	512.6	80.97	0.224	118.	337.9
Etanol	46.069	0.645	513.9	61.48	0.240	167.	351.4
1-Propanol	60.096	0.622	536.8	51.75	0.254	219.	370.4
1-Butanol	74.123	0.594	563.1	44.23	0.260	275.	390.8
1-Hexanol	102.177	0.579	611.4	35.10	0.263	381.	430.6
2-Propanol	60.096	0.668	508.3	47.62	0.248	220.	355.4
Fenol	94.113	0.444	694.3	61.30	0.243	229.	455.0
Etilenglicol	62.068	0.487	719.7	77.00	0.246	191.0	470.5
Ácido acético	60.053	0.467	592.0	57.86	0.211	179.7	391.1
Ácido *n*-Butírico	88.106	0.681	615.7	40.64	0.232	291.7	436.4
Ácido benzoico	122.123	0.603	751.0	44.70	0.246	344.	522.4
Acetonitrilo	41.053	0.338	545.5	48.30	0.184	173.	354.8
Metilamina	31.057	0.281	430.1	74.60	0.321	154.	266.8
Etilamina	45.084	0.285	456.2	56.20	0.307	207.	289.7
Nitrometano	61.040	0.348	588.2	63.10	0.223	173.	374.4
Tetracloruro de carbono	153.822	0.193	556.4	45.60	0.272	276.	349.8
Cloroformo	119.377	0.222	536.4	54.72	0.293	239.	334.3
Diclorometano	84.932	0.199	510.0	60.80	0.265	185.	312.9
Cloruro de metilo	50.488	0.153	416.3	66.80	0.276	143.	249.1
Cloruro de etilo	64.514	0.190	460.4	52.70	0.275	200.	285.4
Clorobenceno	112.558	0.250	632.4	45.20	0.265	308.	404.9
Tetrafluoroetano	102.030	0.327	374.2	40.60	0.258	198.0	247.1
Argón	39.948	0.000	150.9	48.98	0.291	74.6	87.3
Kriptón	83.800	0.000	209.4	55.02	0.288	91.2	119.8
Xenón	131.30	0.000	289.7	58.40	0.286	118.0	165.0
Helio 4	4.003	−0.390	5.2	2.28	0.302	57.3	4.2
Hidrógeno	2.016	−0.216	33.19	13.13	0.305	64.1	20.4
Oxígeno	31.999	0.022	154.6	50.43	0.288	73.4	90.2
Nitrógeno	28.014	0.038	126.2	34.00	0.289	89.2	77.3
Aire†	28.851	0.035	132.2	37.45	0.289	84.8	
Cloro	70.905	0.069	417.2	77.10	0.265	124.	239.1
Monóxido de carbono	28.010	0.048	132.9	34.99	0.299	93.4	81.7
Dióxido de carbono	44.010	0.224	304.2	73.83	0.274	94.0	
Disulfuro de carbono	76.143	0.111	552.0	79.00	0.275	160.	319.4
Sulfuro de hidrógeno	34.082	0.094	373.5	89.63	0.284	98.5	212.8
Dióxido de azufre	64.065	0.245	430.8	78.84	0.269	122.	263.1
Trióxido de azufre	80.064	0.424	490.9	82.10	0.255	127.	317.9
Óxido nítrico (NO)	30.006	0.583	180.2	64.80	0.251	58.0	121.4
Óxido nitroso (N_2O)	44.013	0.141	309.6	72.45	0.274	97.4	184.7
Cloruro de hidrógeno	36.461	0.132	324.7	83.10	0.249	81.	188.2
Cianuro de hidrógeno	27.026	0.410	456.7	53.90	0.197	139.	298.9
Agua	18.015	0.345	647.1	220.55	0.229	55.9	373.2
Amoniaco	17.031	0.253	405.7	112.80	0.242	72.5	239.7
Ácido nítrico	63.013	0.714	520.0	68.90	0.231	145.	356.2
Ácido sulfúrico	98.080	...	924.0	64.00	0.147	177.	610.0

†Seudoparámetros para $y_{N_2} = 0.79$ y $y_{O_2} = 0.21$. Vea las ecuaciones (6.97)-(6.99)

Tabla B.2: Constantes de la ecuación de Antoine para las presiones de vapor de especies puras

$$\ln P^{\text{sat}}/\text{kPa} = A - \frac{B}{t/°\text{C} + C}$$

Calor latente de vaporización en el punto de ebullición normal (ΔH_n), y punto de ebullición normal (t_n)

		Parámetros de la ecuación de Antoine			Intervalo de temperatura	ΔH_n	t_n
Nombre	Fórmula	A†	B	C	°C	kJ/mol	°C
Acetona	C_3H_6O	14.3145	2756.22	228.060	−26 — 77	29.10	56.2
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	15.0717	3580.80	224.650	24 — 142	23.70	117.9
Acetronitilo*	C_2H_3N	14.8950	3413.10	250.523	−27 — 81	30.19	81.6
Benceno	C_6H_6	13.7819	2726.81	217.572	6 — 104	30.72	80.0
iso-Butano	C_4H_{10}	13.8254	2181.79	248.870	−83 — 7	21.30	−11.9
n-Butano	C_4H_{10}	13.6608	2154.70	238.789	−73 — 19	22.44	−0.5
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	15.3144	3212.43	182.739	37 — 138	43.29	117.6
2- Butanol*	$C_4H_{10}O$	15.1989	3026.03	186.500	25 — 120	40.75	99.5
iso-Butanol	$C_4H_{10}O$	14.6047	2740.95	166.670	30 — 128	41.82	107.8
tert-Butanol	$C_4H_{10}O$	14.8445	2658.29	177.650	10 — 101	39.07	82.3
Tetracloruro de carbono	CCl_4	14.0572	2914.23	232.148	−14 — 101	29.82	76.6
Clorobenceno	C_6H_5Cl	13.8635	3174.78	211.700	29 — 159	35.19	131.7
1-Clorobutano	C_4H_9Cl	13.7965	2723.73	218.265	−17 — 79	30.39	78.5
Cloroformo	$CHCl_3$	13.7324	2548.74	218.552	−23 — 84	29.24	61.1
Ciclohexano	C_6H_{12}	13.6568	2723.44	220.618	9 — 105	29.97	80.7
Ciclopentano	C_5H_{10}	13.9727	2653.90	234.510	−35 — 71	27.30	49.2
n-Decano	$C_{10}H_{22}$	13.9748	3442.76	193.858	65 — 203	38.75	174.1
Diclorometano	CH_2Cl_2	13.9891	2463.93	223.240	−38 — 60	28.06	39.7
Éter dietílico	$C_4H_{10}O$	14.0735	2511.29	231.200	−43 — 55	26.52	34.4
1,4 Dioxeno	$C_4H_8O_2$	15.0967	3579.78	240.337	20 — 105	34.16	101.3
n-Eicosano	$C_{20}H_{42}$	14.4575	4680.46	132.100	208 — 379	57.49	343.6
Etanol	C_2H_6O	16.8958	3795.17	230.918	3 — 96	38.56	78.2
Etilbenceno	C_8H_{10}	13.9726	3259.93	212.300	33 — 163	35.57	136.2
Etilenglicol*	$C_2H_6O_2$	15.7567	4187.46	178.650	100 — 222	50.73	197.3
n-Heptano	C_7H_{16}	13.8622	2910.26	216.432	4 — 123	31.77	98.4
n-Hexano	C_6H_{14}	13.8193	2696.04	224.317	−19 — 92	28.85	68.7
Metanol	CH_4O	16.5785	3638.27	239.500	−11 — 83	35.21	64.7
Acetato de metilo	$C_3H_6O_2$	14.2456	2662.78	219.690	−23 — 78	30.32	56.9
Metil etil cetona	C_4H_8O	14.1334	2838.24	218.690	−8 — 103	31.30	79.6
Nitrometano*	CH_3NO_2	14.7513	3331.70	227.600	56 — 146	33.99	101.2
n-Nonano	C_9H_{20}	13.9854	3311.19	202.694	46 — 178	36.91	150.8
iso-Octano	C_8H_{18}	13.6703	2896.31	220.767	2 — 125	30.79	99.2
n-Octano	C_8H_{18}	13.9346	3123.13	209.635	26 — 152	34.41	125.6
n-Pentano	C_5H_{12}	13.7667	2451.88	232.014	−45 — 58	25.79	36.0
Fenol	C_6H_6O	14.4387	3507.80	175.400	80 — 208	46.18	181.8
1-Propanol	C_3H_8O	16.1154	3483.67	205.807	20 — 116	41.44	97.2
2-Propanol	C_3H_8O	16.6796	3640.20	219.610	8 — 100	39.85	82.2
Tolueno	C_7H_8	13.9320	3056.96	217.625	13 — 136	33.18	110.6
Agua	H_2O	16.3872	3885.70	230.170	0 — 200	40.66	100.0
o-Xileno	C_8H_{10}	14.0415	3358.79	212.041	40 — 172	36.24	144.4
m-Xileno	C_8H_{10}	14.1387	3381.81	216.120	35 — 166	35.66	139.1
p-Xileno	C_8H_{10}	14.0579	3331.45	214.627	35 — 166	35.67	138.3

Basado principalmente en la información presentada por B.E. Poling, J. M. Prausnitz y J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, 5a ed., Apéndice A, McGraw-Hill, Nueva York, 2001.

* Parámetros de Antoine adaptados de Gmehling y colaboradores. Véase pie de página 2, p. 791.

† Parámetros A de Antoine ajustados para reproducir el valor listado de t_n.

Apéndice C

Capacidades caloríficas y cambios de propiedad de formación

Tabla C.1: Capacidades caloríficas de gases en el estado de gas ideal†

Constantes en la ecuación $C_P^{ig}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ $\quad T$ (kelvin) desde 298 hasta $T_{máx}$

Especies químicas		$T_{máx}$	$C_{P_{298}}^{ig}/R$	A	$10^3\ B$	$10^6\ C$	$10^{-5}\ D$
Parafinas:							
Metano	CH_4	1500	4.217	1.702	9.081	−2.164	
Etano	C_2H_6	1500	6.369	1.131	19.225	−5.561	
Propano	C_3H_8	1500	9.011	1.213	28.785	−8.824	
n-Butano	C_4H_{10}	1500	11.928	1.935	36.915	−11.402	
iso-Butano	C_4H_{10}	1500	11.901	1.677	37.853	−11.945	
n-Pentano	C_5H_{12}	1500	14.731	2.464	45.351	−14.111	
n-Hexano	C_6H_{14}	1500	17.550	3.025	53.722	−16.791	
n-Heptano	C_7H_{16}	1500	20.361	3.570	62.127	−19.486	
n-Octano	C_8H_{18}	1500	23.174	4.108	70.567	−22.208	
1-Alquenos:							
Etileno	C_2H_4	1500	5.325	1.424	14.394	−4.392	
Propileno	C_3H_6	1500	7.792	1.637	22.706	−6.915	
1-Buteno	C_4H_8	1500	10.520	1.967	31.630	−9.873	
1-Penteno	C_5H_{10}	1500	13.437	2.691	39.753	−12.447	
1-Hexeno	C_6H_{12}	1500	16.240	3.220	48.189	−15.157	
1-Hepteno	C_7H_{14}	1500	19.053	3.768	56.588	−17.847	
1-Octeno	C_8H_{16}	1500	21.868	4.324	64.960	−20.521	
Orgánicos diversos:							
Acetaldehído	C_2H_4O	1000	6.506	1.693	17.978	−6.158	
Acetileno	C_2H_2	1500	5.253	6.132	1.952	......	−1.299
Benceno	C_6H_6	1500	10.259	−0.206	39.064	−13.301	
1,3-Butadieno	C_4H_6	1500	10.720	2.734	26.786	−8.882	
Ciclohexano	C_6H_{12}	1500	13.121	−3.876	63.249	−20.928	
Etanol	C_2H_6O	1500	8.948	3.518	20.001	−6.002	
Etilbenceno	C_8H_{10}	1500	15.993	1.124	55.380	−18.476	
Óxido de etileno	C_2H_4O	1000	5.784	−0.385	23.463	−9.296	
Formaldehído	CH_2O	1500	4.191	2.264	7.022	−1.877	
Metanol	CH_4O	1500	5.547	2.211	12.216	−3.450	
Estireno	C_8H_8	1500	15.534	2.050	50.192	−16.662	
Tolueno	C_7H_8	1500	12.922	0.290	47.052	−15.716	
Inorgánicos diversos:							
Aire		2000	3.509	3.355	0.575	......	−0.016
Amoniaco	NH_3	1800	4.269	3.578	3.020	......	−0.186
Bromo	Br_2	3000	4.337	4.493	0.056	......	−0.154
Monóxido de carbono	CO	2500	3.507	3.376	0.557	......	−0.031
Dióxido de carbono	CO_2	2000	4.467	5.457	1.045	......	−1.157
Disulfuro de carbono	CS_2	1800	5.532	6.311	0.805	......	−0.906
Cloro	Cl_2	3000	4.082	4.442	0.089	......	−0.344
Hidrógeno	H_2	3000	3.468	3.249	0.422	......	0.083
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	2300	4.114	3.931	1.490	......	−0.232
Cloruro de hidrógeno	HCl	2000	3.512	3.156	0.623	......	0.151
Cianuro de hidrógeno	HCN	2500	4.326	4.736	1.359	......	−0.725
Nitrógeno	N_2	2000	3.502	3.280	0.593	......	0.040
Óxido nitroso	N_2O	2000	4.646	5.328	1.214	......	−0.928
Óxido nítrico	NO	2000	3.590	3.387	0.629	......	0.014
Dióxido de nitrógeno	NO_2	2000	4.447	4.982	1.195	......	−0.792
Tetraóxido de dinitrógeno	N_2O_4	2000	9.198	11.660	2.257	......	−2.787
Oxígeno	O_2	2000	3.535	3.639	0.506	......	−0.227
Dióxido de azufre	SO_2	2000	4.796	5.699	0.801	......	−1.015
Trióxido de azufre	SO_3	2000	6.094	8.060	1.056	......	−2.028
Agua	H_2O	2000	4.038	3.470	1.450	......	0.121

† Seleccionadas de H. M. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, pp. 2152-2154, 1948; K. K. Kelley, *U.S. Bur. Mines Bull, 584*, 1960; L. B. Pankratz, *U.S. Bur. Mines Bull, 672*, 1982.

Tabla C.2: Capacidades caloríficas de sólidos†

Constantes para la ecuación $C_P/R = A + BT + DT^{-2}$
T (kelvin) desde 298 hasta $T_{máx}$

Especies químicas	$T_{máx}$	$C_{P_{298}}/R$	A	$10^3\ B$	$10^{-5}\ D$
CaO	2000	5.058	6.104	0.443	−1.047
$CaCO_3$	1200	9.848	12.572	2.637	−3.120
$Ca(OH)_2$	700	11.217	9.597	5.435	
CaC_2	720	7.508	8.254	1.429	−1.042
$CaCl_2$	1055	8.762	8.646	1.530	−0.302
C (grafito)	2000	1.026	1.771	0.771	−0.867
Cu	1357	2.959	2.677	0.815	0.035
CuO	1400	5.087	5.780	0.973	−0.874
Fe (α)	1043	3.005	−0.111	6.111	1.150
Fe_2O_3	960	12.480	11.812	9.697	−1.976
Fe_3O_4	850	18.138	9.594	27.112	0.409
FeS	411	6.573	2.612	13.286	
I_2	386.8	6.929	6.481	1.502	
LiCl	800	5.778	5.257	2.476	−0.193
NH_4Cl	458	10.741	5.939	16.105	
Na	371	3.386	1.988	4.688	
NaCl	1073	6.111	5.526	1.963	
NaOH	566	7.177	0.121	16.316	1.948
$NaHCO_3$	400	10.539	5.128	18.148	
S (rómbico)	368.3	3.748	4.114	−1.728	−0.783
SiO_2 (cuarzo)	847	5.345	4.871	5.365	−1.001

† Seleccionado de K. K. Kelley, *U.S. Bur. Mines Bull, 584*, 1960; L. B. Pankratz, *U.S. Bur. Mines Bull, 672*, 1982.

Tabla C.3: Capacidades caloríficas de líquidos†

Constantes para la ecuación $C_P/R = A + BT + CT^2$
T desde 273.15 hasta 373.15 K

Especies químicas	$C_{P_{298}}/R$	A	$10^3\ B$	$10^6\ C$
Amoniaco	9.718	22.626	−100.75	192.71
Anilina	23.070	15.819	29.03	−15.80
Benceno	16.157	−0.747	67.96	−37.78
1,3-Butadieno	14.779	22.711	−87.96	205.79
Tetracloruro de carbono	15.751	21.155	−48.28	101.14
Clorobenceno	18.240	11.278	32.86	−31.90
Cloroformo	13.806	19.215	−42.89	83.01
Ciclohexano	18.737	−9.048	141.38	−161.62
Etanol	13.444	33.866	−172.60	349.17
Óxido de etileno	10.590	21.039	−86.41	172.28
Metanol	9.798	13.431	−51.28	131.13
n-Propanol	16.921	41.653	−210.32	427.20
Trióxido de azufre	30.408	−2.930	137.08	−84.73
Tolueno	18.611	15.133	6.79	16.35
Agua	9.069	8.712	1.25	−0.18

† Basado en correlaciones presentadas por J. W. Miller, Jr., G. R. Schorr y C. L. Yaws, *Chem. Eng.*, vol. 83(23), p. 129, 1976.

Tabla C.4: Entalpías estándar y energías de Gibbs de formación a 298.15 K†

Joules por mol de la sustancia formada

Especies químicas		Estado (Nota 2)	$\Delta H^\circ_{f_{298}}$ (Nota 1)	$\Delta G^\circ_{f_{298}}$ (Nota 1)
Parafinas:				
Metano	CH_4	(*g*)	−74 520	−50 460
Etano	C_2H_6	(*g*)	−83 820	−31 855
Propano	C_3H_8	(*g*)	−104 680	−24 290
n-Butano	C_4H_{10}	(*g*)	−125 790	−16 570
n-Pentano	C_5H_{12}	(*g*)	−146 760	−8 650
n-Hexano	C_6H_{14}	(*g*)	−166 920	150
n-Heptano	C_7H_{16}	(*g*)	−187 780	8 260
n-Octano	C_8H_{18}	(*g*)	−208 750	16 260
1-Alquenos:				
Etileno	C_2H_4	(*g*)	52 510	68 460
Propileno	C_3H_6	(*g*)	19 710	62 205
1-Buteno	C_4H_8	(*g*)	−540	70 340
1-Penteno	C_5H_{10}	(*g*)	−21 280	78 410
1-Hexeno	C_6H_{12}	(*g*)	−41 950	86 830
1-Hepteno	C_7H_{14}	(*g*)	−62 760	
Orgánicos diversos:				
Acetaldehído	C_2H_4O	(*g*)	−166 190	−128 860
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	(*l*)	−484 500	−389 900
Acetileno	C_2H_2	(*g*)	227 480	209 970
Benceno	C_6H_6	(*g*)	82 930	129 665
Benceno	C_6H_6	(*l*)	49 080	124 520
1,3-Butadieno	C_4H_6	(*g*)	109 240	149 795
Ciclohexano	C_6H_{12}	(*g*)	−123 140	31 920
Ciclohexano	C_6H_{12}	(*l*)	−156 230	26 850
1,2-Etanodiol	$C_2H_6O_2$	(*l*)	−454 800	−323 080
Etanol	C_2H_6O	(*g*)	−235 100	−168 490
Etanol	C_2H_6O	(*l*)	−277 690	−174 780
Etilbenceno	C_8H_{10}	(*g*)	29 920	130 890
Óxido de etileno	C_2H_4O	(*g*)	−52 630	−13 010
Formaldehído	CH_2O	(*g*)	−108 570	−102 530
Metanol	CH_4O	(*g*)	−200 660	−161 960
Metanol	CH_4O	(*l*)	−238 660	−166 270
Metilciclohexano	C_7H_{14}	(*g*)	−154 770	27 480
Metilciclohexano	C_7H_{14}	(*l*)	−190 160	20 560
Estireno	C_8H_8	(*g*)	147 360	213 900
Tolueno	C_7H_8	(*g*)	50 170	122 050
Tolueno	C_7H_8	(*l*)	12 180	113 630

Tabla C.4: (*Continúa*)

Especies químicas		Estado (Nota 2)	$\Delta H^{\circ}_{f_{298}}$ (Nota 1)	$\Delta G^{\circ}_{f_{298}}$ (Nota 1)
Inorgánicos diversos:				
Amoniaco	NH_3	(*g*)	−46 110	−16 450
Amoniaco	NH_3	(*ac*)		−26 500
Carburo de calcio	CaC_2	(*s*)	−59 800	−64 900
Carbonato de calcio	$CaCO_3$	(*s*)	−1 206 920	−1 128 790
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	(*s*)	−795 800	−748 100
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	(*ac*)		−8 101 900
Cloruro de calcio	$CaCl_2{\cdot}6H_2O$	(*s*)	−2 607 900	
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	(*s*)	−986 090	−898 490
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2$	(*ac*)		−868 070
Óxido de calcio	CaO	(*s*)	−635 090	−604 030
Dióxido de carbono	CO_2	(*g*)	−393 509	−394 359
Monóxido de carbono	CO	(*g*)	−110 525	−137 169
Ácido clorhídrico	HCl	(*g*)	−92 307	−95 299
Cianuro de hidrógeno	HCN	(*g*)	135 100	124 700
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	(*g*)	−20 630	−33 560
Óxido de hierro	FeO	(*s*)	−272 000	
Óxido de hierro (hematita)	Fe_2O_3	(*s*)	−824 200	−742 200
Óxido de hierro (magnetita)	Fe_3O_4	(*s*)	−1 118 400	−1 015 400
Sulfuro de hierro (pirita)	FeS_2	(*s*)	−178 200	−166 900
Cloruro de litio	$LiCl$	(*s*)	−408 610	
Cloruro de litio	$LiCl{\cdot}H_2O$	(*s*)	−712 580	
Cloruro de litio	$LiCl{\cdot}2H_2O$	(*s*)	−1 012 650	
Cloruro de litio	$LiCl{\cdot}3H_2O$	(*s*)	−1 311 300	
Ácido nítrico	HNO_3	(*l*)	−174 100	−80 710
Ácido nítrico	HNO_3	(*ac*)		−111 250
Óxidos de nitrógeno	NO	(*g*)	90 250	86 550
	NO_2	(*g*)	33 180	51 310
	N_2O	(*g*)	82 050	104 200
	N_2O_4	(*g*)	9 160	97 540
Carbonato de sodio	Na_2CO_3	(*s*)	−1 130 680	−1 044 440
Carbonato de sodio	$Na_2CO_3{\cdot}10H_2O$	(*s*)	−4 081 320	
Cloruro de sodio	$NaCl$	(*s*)	−411 153	−384 138
Cloruro de sodio	$NaCl$	(*ac*)		−393 133
Hidróxido de sodio	$NaOH$	(*s*)	−425 609	−379 494
Hidróxido de sodio	$NaOH$	(*ac*)		−419 150
Dióxido de azufre	SO_2	(*g*)	−296 830	−300 194
Trióxido de azufre	SO_3	(*g*)	−395 720	−371 060
Trióxido de azufre	SO_3	(*l*)	−441 040	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	(*l*)	−813 989	−690 003
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	(*ac*)		−744 530
Agua	H_2O	(*g*)	−241 818	−228 572
Agua	H_2O	(*l*)	−285 830	−237 129

† Tomado de *TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons*, Thermodynamics Research Center, Texas A & M Univ. System, College Station, Texas; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Phys. and Chem. Reference Data*, vol. 11, suplemento 2, 1982.

Notas

1. Los cambios de la propiedad estándar de formación $\Delta H^{\circ}_{f_{298}}$ y $\Delta G^{\circ}_{f_{298}}$ son los cambios que suceden cuando se forma 1 mol del compuesto listado a partir de sus elementos, con cada sustancia en su estado estándar a 298.15 k (25°C).
2. Estados estándar: *a*) Gases (*g*): gas ideal puro a 1 bar y 25°C. *b*) Líquidos (*l*) y sólidos (*s*): sustancia pura a 1 bar y 25°C. *c*) Solutos en solución acuosa (*ac*): la solución ideal hipotética de 1 molal de soluto en agua a 1 bar y 25°C.

Apéndice D

Programas representativos para computadora

D.1 FUNCIONES DEFINIDAS

Por la ecuación (4.8),

$$\text{MCPH} \equiv \frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = A + \frac{B}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3} T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}$$

de la cual,

$$\text{ICPH} \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \text{MCPH} * (T - T_0)$$

Por la ecuación (5.17),

$$\text{MCPS} \equiv \frac{\langle C_P^{ig} \rangle_S}{R} = A + \left[BT_0 + \left(CT_0^2 + \frac{D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{2} \right) \right] \left(\frac{\tau - 1}{\ln \tau} \right)$$

de la cual

$$\text{ICPS} \equiv \int_{T_0}^{T} \frac{C_P^{ig}}{R} \frac{dT}{T} = \text{MCPS} * \ln \tau$$

donde

$$\tau \equiv \frac{T}{T_0}$$

Maple®

```
tau:=(T0,T)- >T/T0:
H2:=(T0,T,B)- >(B/2)*T0*(tau(T0,T)+1):
H3:=(T0,T,C)- >(C/3)*T0^2*(1+tau(T0,T)*(1+tau(T0,T))):
H4:=(T0,T,D)- >D/(tau(T0,T)*T0^2):
S2:=(T0,T,C,D)- >C*T0^2+D/(tau(T0,T)*tau(T0,T)*T0*T0):
S3:=(T0,T)- >(tau(T0,T)+1)/2:
S4:=(T0,T)- >(tau(T0,T)-1)/ln(tau(T0,T)):

MCPH:=(T0,T,A,B,C,D)- >A+H2(T0,T,B)+H3(T0,T,C)+H4(T0,T,D):

ICPH:=(T0,T,A,B,C,D)- >MCPH(T0,T,A,B,C,D)*(T-T0):

MCPS:=(T0,T,A,B,C,D)- >A+(B*T0+S2(T0,T,C,D)*S3(T0,T))*S4(T0,T):

ICPS:=(T0,T,A,B,C,D)- >MCPS(T0,T,A,B,C,D)*ln(tau(T0,T)):
```

Mathcad®

$$\tau(T_0,T):=\frac{T}{T_0}$$

$$H_2(T_0,T,B):=\frac{B}{2}\cdot T_0\cdot(\tau(T_0,T)+1)$$

$$H_3(T_0,T,C):=\frac{C}{3}\cdot T_0^2\cdot(\tau(T_0,T)^2+\tau(T_0,T)+1)$$

$$H_4(T_0,T,D):=\frac{D}{\tau(T_0,T)}\cdot T_0^2$$

$$S_2(T_0,T,C,D):=C\cdot T_0^2+\frac{D}{\tau(T_0,T)^2\cdot T_0^2}$$

$$S_3(T_0,T):=\frac{\tau(T_0,T)+1}{2}$$

$$S_4(T_0,T):=\frac{\tau(T_0,T)-1}{\ln(\tau(T_0,T))}$$

$$MCPH(T_0,T,A,B,C,D):=A+H_2(T_0,T,B)+H_3(T_0,T,C)+H_4(T_0,T,D)$$

$$ICPH(T_0,T,A,B,C,D):=MCPH(T_0,T,A,B,C,D)\cdot(T-T_0)$$

$$MCPS(T_0,T,A,B,C,D):=A+(B\cdot T_0+S_2(T_0,T,C,D)\cdot S_3(T_0,T))\cdot S_4(T_0,T)$$

$$ICPS(T_0,T,A,B,C,D):=MCPS(T_0,T,A,B,C,D)\cdot\ln(\tau(T_0,T))$$

Por las ecuaciones (6.87) y (6.88),

$$\text{HRB} \equiv \frac{H^R}{RT_c} = P_r\left[B^0 - T_r\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\left(B^1 - T_r\frac{dB^1}{dT_r}\right)\right]$$

y

$$\text{SRB} \equiv \frac{S^R}{R} = -P_r\left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega\frac{dB^1}{dT_r}\right)$$

Por la ecuación (11.68),

$$\text{PHIB} \equiv \phi = \exp\left[\frac{P_r}{T_r}(B^0 + \omega B^1)\right]$$

Maple®

```
B0:=(TR)- >0.083-0.422/TR^1.6:
DB0:=(TR)- >0.675/TR^2.6:
B1:=(TR)- >0.139-0.172/TR^4.2:
DB1:=(TR)- >0.722/TR^5.2:
HRB:=(TR,PR,omega)- >PR*(B0(TR)-TR*DB0(TR)+omega*(B1(TR)
        -TR*DB1(TR))):
SRB:=(TR,PR,omega)- >-PR*(DB0(TR)+omega*DB1(TR)):
PHIB:=(TR,PR,omega)- >exp((PR/TR)*(B0(TR)+omega*B1(TR))):
```

Mathcad®

$B_0(T_r) := 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$

$DB_0(T_r) := \frac{0.675}{T_r^{2.6}}$

$B_1(T_r) := 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$

$DB_1(T_r) := \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$

$HRB(T_r, P_r, \omega) := P_r \cdot (B_0(T_r) - T_r \cdot DB_0(T_r) + \omega \cdot (B_1(T_r) - T_r \cdot DB_1(T_r)))$

$SRB(T_r, P_r, \omega) := -P_r \cdot (DB_0(T_r) + \omega \cdot DB_1(T_r))$

$PHIB(T_r, P_r, \omega) := \exp\left[\frac{P_r}{T_r} \cdot (B_0(T_r) + \omega \cdot B_1(T_r))\right]$

D.2 SOLUCIÓN DE PROBLEMAS DE EJEMPLO CON MATHCAD®

Ejemplo 3.9 – Volúmenes molares por medio de la ecuación de Redlich/Kwong.

***a*) Vapor saturado:**

Conocidos: $q := 6.6048$ $\beta := 0.0026214$

Estimación inicial: $Z := 1$

Algoritmo para resolución: GIVEN $Z = 1 + \beta - q \cdot \beta \dfrac{Z - \beta}{Z \cdot (Z + \beta)}$

$\text{FIND}(Z) = 0.8305$

***b*) Líquido saturado:**

Estimación inicial: $Z := \beta$

Algoritmo para resolución: GIVEN $Z = \beta + Z \cdot (Z + \beta) \cdot \left(\dfrac{1 + \beta - Z}{q \cdot \beta} \right)$

$\text{FIND}(Z) = 0.04331$

Ejemplo 10.3 – Cálculos de los puntos de rocío y de burbuja.

La formulación del problema es la misma para los incisos *a*) hasta el *d*):

Ecuaciones de presión de vapor de Antoine:

$A1 := 16.59158$ $A2 := 14.25326$
$B1 := 3643.31$ $B2 := 2665.54$
$C1 := -33.424$ $C2 := -53.424$

$P1(T) := \exp\left(A1 - \dfrac{B1}{T - C1} \right)$ $P2(T) := \exp\left(A2 - \dfrac{B2}{T - C2} \right)$

Expresiones para los coeficientes de actividad:

$A(T) := 2.771 - 0.00523 \cdot T$

$\gamma 1(T, x1) := \exp\left[A(T) \cdot (1 - x1)^2 \right]$ $\gamma 2(T, x1) := \exp\left[A(T) \cdot x1^2 \right]$

***a*) Cálculos de *BUBL P*:**

Dados: $T := 318.15$ $x1 := 0.25$ $x2 := 1 - x1$

$P := x1 \cdot \gamma 1(T, x1) \cdot P1(T) + x2 \cdot \gamma 2(T, x1) \cdot P2(T)$ $y1 := \dfrac{x1 \cdot \gamma 1(T, x1) \cdot P1(T)}{P}$

Resultados calculados: $P = 73.5$ $y1 = 0.282$

***b*) Cálculos de *DEW P*:**

Conocidos: T:= 318.15 y1:= 0.60 y2:= 1-y1

Estimaciones iniciales: P:=50 x1= 0.8

Algoritmo para resolución: GIVEN

$$P=\frac{1}{\dfrac{y1}{\gamma 1(T,x1)\cdot P1(T)}+\dfrac{y2}{\gamma 2(T,x1)\cdot P2(T)}} \qquad x1=\frac{y1\cdot P}{\gamma 1(T,x1)\cdot P1(T)}$$

$$\text{FIND}(x1,P)=\begin{pmatrix}0.817\\62.894\end{pmatrix}$$

***c*) Cálculos de *BUBL T*:**

Conocidos: P:= 101.33 x1:= 0.85 x2:= 1-x1

$$\alpha(T):=\frac{P1(T)}{P2(T)}$$

Estimaciones iniciales: T:=300 y1:= 0.7

Algoritmo para resolución: GIVEN

$$P1(T)=\frac{P}{x1\cdot\gamma 1(T,x1)+\dfrac{x2\cdot\gamma 2(T,x1)}{\alpha(T)}} \qquad y1=\frac{x1\cdot\gamma 1(T,x1)\cdot P1(T)}{P}$$

$$\text{FIND}(y1,T)=\begin{pmatrix}0.670\\331.20\end{pmatrix}$$

***d*) Cálculos de *DEW T*:**

Conocidos: P:= 101.33 y1:= 0.40 y2:= 1-y1

Estimaciones iniciales: T:=300 x1:= 0.5

Algoritmo para resolución: GIVEN

$$P1(T)=P\cdot\left(\frac{y1}{\gamma 1(T,x1)}+\frac{y2\cdot\alpha(T)}{\gamma 2(T,x1)}\right) \qquad T=\frac{B1}{A1+\ln(P1(T))}+C1$$

$$x1=\frac{y1\cdot P}{\gamma 1(T,x1)\cdot P1(T)} \qquad \text{FIND}(x1,T)=\begin{pmatrix}0.460\\326.70\end{pmatrix}$$

Ejemplo 13.13 – Solución de dos ecuaciones de equilibrio-reacción.

Conocidos: $K_a := 1.758$ $K_b := 2.561$

Estimaciones iniciales: $\varepsilon_a := 0.1$ $\varepsilon_b := 0.7$

Algoritmo para resolución: GIVEN $0.5 \geq \varepsilon_a \geq -0.5$ $0 \leq \varepsilon_b \leq 1$

$$K_a = \frac{(2 \cdot \varepsilon_a + \varepsilon_b)^2}{(0.5 - \varepsilon_a) \cdot (3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)} \cdot 20 \qquad K_b = \frac{\varepsilon_b (2 \cdot \varepsilon_a + \varepsilon_b)}{(1 - \varepsilon_a) \cdot (3.38 + \varepsilon_a + \varepsilon_b)} \cdot 20$$

$$\text{FIND}(\varepsilon_a, \varepsilon_b) = \begin{pmatrix} -0.0506 \\ 0.5336 \end{pmatrix}$$

Ejemplo 13.14 – Equilibrio de reacción por minimización de la energía de Gibbs.

Para lo que sigue, se define: $\Lambda_i \equiv \lambda_i / RT$ y $RT \equiv R \times T = 8314$

Definición: $RT \equiv 8314$

Estimaciones iniciales: $\Lambda_C := 1$ $\Lambda_H := 1$ $\Lambda_O := 1$ $n := 1$

$y_{CH4} := 0.01$ $y_{H2O} := 0.01$ $y_{CO} := 0.01$ $y_{CO2} := 0.01$ $y_{H2} := 0.96$

Algoritmo para resolución: GIVEN

$$y_{CH4} + y_{CO} + y_{CO2} = \frac{2}{n} \qquad 4 \cdot y_{CH4} + 2 \cdot y_{H2O} + 2 \cdot y_{H2} = \frac{14}{n}$$

$$y_{H2O} + y_{CO} + 2 \cdot y_{CO2} = \frac{3}{n} \qquad y_{CH4} + y_{H2O} + y_{CO} + y_{CO2} + y_{H2} = 1$$

$$\frac{19720}{RT} + \ln(y_{CH4}) + \Lambda_C + 4 \cdot \Lambda_H = 0 \qquad -\frac{192420}{RT} + \ln(y_{H2O}) + 2 \cdot \Lambda_H + \Lambda_O = 0$$

$$-\frac{200240}{RT} + \ln(y_{CO}) + \Lambda_C + \Lambda_O = 0 \qquad -\frac{395790}{RT} + \ln(y_{CO2}) + \Lambda_C + 2 \cdot \Lambda_O = 0$$

$$\ln(y_{H2}) + 2 \cdot \Lambda_H = 0$$

$0 \leq y_{CH4} \leq 1$ $0 \leq y_{H2O} \leq 1$ $0 \leq y_{CO} \leq 1$ $0 \leq y_{CO2} \leq 1$ $0 \leq y_{H2} \leq 1$

$$\text{FIND}(y_{CH4}, y_{H2O}, y_{CO}, y_{CO2}, y_{H2}, \Lambda_C, \Lambda_H, \Lambda_O, n) = \begin{pmatrix} 0.0196 \\ 0.0980 \\ 0.1743 \\ 0.0371 \\ 0.6711 \\ 0.7635 \\ 0.1994 \\ 25.068 \\ 8.6608 \end{pmatrix}$$



Apéndice E

Tablas de correlación generalizada de Lee/Kesler

Las tablas de Lee/Kesler son adaptadas y publicadas con autorización de "A Generalizad Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding Status", por Byung Ik Lee y Michael G. Kesler, *AIChEJ.*, **21**, 510-527 (1975). Los números impresos en itálicas son propiedades de la fase líquida.

TABLAS **Página**

Tabla E.1: Valores de Z^0

$P_r =$ T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	*0.0029*	*0.0145*	*0.0290*	*0.0579*	*0.1158*	*0.1737*	*0.2315*	0.2892
0.35	*0.0026*	*0.0130*	*0.0261*	*0.0522*	*0.1043*	*0.1564*	*0.2084*	0.2604
0.40	*0.0024*	*0.0119*	*0.0239*	*0.0477*	*0.0953*	*0.1429*	*0.1904*	0.2379
0.45	*0.0022*	*0.0110*	*0.0221*	*0.0442*	*0.0882*	*0.1322*	*0.1762*	0.2200
0.50	*0.0021*	*0.0103*	*0.0207*	*0.0413*	*0.0825*	*0.1236*	*0.1647*	0.2056
0.55	0.9804	*0.0098*	*0.0195*	*0.0390*	*0.0778*	*0.1166*	*0.1553*	0.1939
0.60	0.9849	*0.0093*	*0.0186*	*0.0371*	*0.0741*	*0.1109*	*0.1476*	0.1842
0.65	0.9881	0.9377	*0.0178*	*0.0356*	*0.0710*	*0.1063*	*0.1415*	0.1765
0.70	0.9904	0.9504	0.8958	*0.0344*	*0.0687*	*0.1027*	*0.1366*	0.1703
0.75	0.9922	0.9598	0.9165	*0.0336*	*0.0670*	*0.1001*	*0.1330*	0.1656
0.80	0.9935	0.9669	0.9319	0.8539	*0.0661*	*0.0985*	*0.1307*	0.1626
0.85	0.9946	0.9725	0.9436	0.8810	*0.0661*	*0.0983*	*0.1301*	0.1614
0.90	0.9954	0.9768	0.9528	0.9015	0.7800	*0.1006*	*0.1321*	0.1630
0.93	0.9959	0.9790	0.9573	0.9115	0.8059	0.6635	*0.1359*	0.1664
0.95	0.9961	0.9803	0.9600	0.9174	0.8206	0.6967	*0.1410*	0.1705
0.97	0.9963	0.9815	0.9625	0.9227	0.8338	0.7240	0.5580	0.1779
0.98	0.9965	0.9821	0.9637	0.9253	0.8398	0.7360	0.5887	0.1844
0.99	0.9966	0.9826	0.9648	0.9277	0.8455	0.7471	0.6138	0.1959
1.00	0.9967	0.9832	0.9659	0.9300	0.8509	0.7574	0.6355	0.2901
1.01	0.9968	0.9837	0.9669	0.9322	0.8561	0.7671	0.6542	0.4648
1.02	0.9969	0.9842	0.9679	0.9343	0.8610	0.7761	0.6710	0.5146
1.05	0.9971	0.9855	0.9707	0.9401	0.8743	0.8002	0.7130	0.6026
1.10	0.9975	0.9874	0.9747	0.9485	0.8930	0.8323	0.7649	0.6880
1.15	0.9978	0.9891	0.9780	0.9554	0.9081	0.8576	0.8032	0.7443
1.20	0.9981	0.9904	0.9808	0.9611	0.9205	0.8779	0.8330	0.7858
1.30	0.9985	0.9926	0.9852	0.9702	0.9396	0.9083	0.8764	0.8438
1.40	0.9988	0.9942	0.9884	0.9768	0.9534	0.9298	0.9062	0.8827
1.50	0.9991	0.9954	0.9909	0.9818	0.9636	0.9456	0.9278	0.9103
1.60	0.9993	0.9964	0.9928	0.9856	0.9714	0.9575	0.9439	0.9308
1.70	0.9994	0.9971	0.9943	0.9886	0.9775	0.9667	0.9563	0.9463
1.80	0.9995	0.9977	0.9955	0.9910	0.9823	0.9739	0.9659	0.9583
1.90	0.9996	0.9982	0.9964	0.9929	0.9861	0.9796	0.9735	0.9678
2.00	0.9997	0.9986	0.9972	0.9944	0.9892	0.9842	0.9796	0.9754
2.20	0.9998	0.9992	0.9983	0.9967	0.9937	0.9910	0.9886	0.9865
2.40	0.9999	0.9996	0.9991	0.9983	0.9969	0.9957	0.9948	0.9941
2.60	1.0000	0.9998	0.9997	0.9994	0.9991	0.9990	0.9990	0.9993
2.80	1.0000	1.0000	1.0001	1.0002	1.0007	1.0013	1.0021	1.0031
3.00	1.0000	1.0002	1.0004	1.0008	1.0018	1.0030	1.0043	1.0057
3.50	1.0001	1.0004	1.0008	1.0017	1.0035	1.0055	1.0075	1.0097
4.00	1.0001	1.0005	1.0010	1.0021	1.0043	1.0066	1.0090	1.0115

Tabla E.2: Valores de Z^1

$P_r =$ T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	*−0.0008*	*−0.0040*	*−0.0081*	*−0.0161*	*−0.0323*	*−0.0484*	*−0.0645*	−0.0806
0.35	*−0.0009*	*−0.0046*	*−0.0093*	*−0.0185*	*−0.0370*	*−0.0554*	*−0.0738*	−0.0921
0.40	*−0.0010*	*−0.0048*	*−0.0095*	*−0.0190*	*−0.0380*	*−0.0570*	*−0.0758*	−0.0946
0.45	*−0.0009*	*−0.0047*	*−0.0094*	*−0.0187*	*−0.0374*	*−0.0560*	*−0.0745*	−0.0929
0.50	*−0.0009*	*−0.0045*	*−0.0090*	*−0.0181*	*−0.0360*	*−0.0539*	*−0.0716*	−0.0893
0.55	−0.0314	*−0.0043*	*−0.0086*	*−0.0172*	*−0.0343*	*−0.0513*	*−0.0682*	−0.0849
0.60	−0.0205	*−0.0041*	*−0.0082*	*−0.0164*	*−0.0326*	*−0.0487*	*−0.0646*	−0.0803
0.65	−0.0137	−0.0772	*−0.0078*	*−0.0156*	*−0.0309*	*−0.0461*	*−0.0611*	−0.0759
0.70	−0.0093	−0.0507	−0.1161	*−0.0148*	*−0.0294*	*−0.0438*	*−0.0579*	−0.0718
0.75	−0.0064	−0.0339	−0.0744	*−0.0143*	*−0.0282*	*−0.0417*	*−0.0550*	−0.0681
0.80	−0.0044	−0.0228	−0.0487	−0.1160	*−0.0272*	*−0.0401*	*−0.0526*	−0.0648
0.85	−0.0029	−0.0152	−0.0319	−0.0715	*−0.0268*	*−0.0391*	*−0.0509*	−0.0622
0.90	−0.0019	−0.0099	−0.0205	−0.0442	−0.1118	*−0.0396*	*−0.0503*	−0.0604
0.93	−0.0015	−0.0075	−0.0154	−0.0326	−0.0763	−0.1662	*−0.0514*	−0.0602
0.95	−0.0012	−0.0062	−0.0126	−0.0262	−0.0589	−0.1110	*−0.0540*	−0.0607
0.97	−0.0010	−0.0050	−0.0101	−0.0208	−0.0450	−0.0770	−0.1647	−0.0623
0.98	−0.0009	−0.0044	−0.0090	−0.0184	−0.0390	−0.0641	−0.1100	−0.0641
0.99	−0.0008	−0.0039	−0.0079	−0.0161	−0.0335	−0.0531	−0.0796	−0.0680
1.00	−0.0007	−0.0034	−0.0069	−0.0140	−0.0285	−0.0435	−0.0588	−0.0879
1.01	−0.0006	−0.0030	−0.0060	−0.0120	−0.0240	−0.0351	−0.0429	−0.0223
1.02	−0.0005	−0.0026	−0.0051	−0.0102	−0.0198	−0.0277	−0.0303	−0.0062
1.05	−0.0003	−0.0015	−0.0029	−0.0054	−0.0092	−0.0097	−0.0032	0.0220
1.10	0.0000	0.0000	0.0001	0.0007	0.0038	0.0106	0.0236	0.0476
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0396	0.0625
1.20	0.0004	0.0019	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0719
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0819
1.40	0.0007	0.0036	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661	0.0857
1.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677	0.0864
1.60	0.0008	0.0040	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677	0.0855
1.70	0.0008	0.0040	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667	0.0838
1.80	0.0008	0.0040	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652	0.0814
1.90	0.0008	0.0040	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635	0.0792
2.00	0.0008	0.0039	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617	0.0767
2.20	0.0007	0.0037	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0579	0.0719
2.40	0.0007	0.0035	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544	0.0675
2.60	0.0007	0.0033	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512	0.0634
2.80	0.0006	0.0031	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483	0.0598
3.00	0.0006	0.0029	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456	0.0565
3.50	0.0005	0.0026	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401	0.0497
4.00	0.0005	0.0023	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357	0.0443

Tabla E.3: Valores de Z^0

$P_r =$ T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	0.2892	0.3479	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1341	1.5729
0.75	0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.93	0.1664	0.1963	0.2405	0.3122	0.4507	0.7138	0.9648	1.3257
0.95	0.1705	0.1998	0.2432	0.3138	0.4501	0.7092	0.9561	1.3108
0.97	0.1779	0.2055	0.2474	0.3164	0.4504	0.7052	0.9480	1.2968
0.98	0.1844	0.2097	0.2503	0.3182	0.4508	0.7035	0.9442	1.2901
0.99	0.1959	0.2154	0.2538	0.3204	0.4514	0.7018	0.9406	1.2835
1.00	0.2901	0.2237	0.2583	0.3229	0.4522	0.7004	0.9372	1.2772
1.01	0.4648	0.2370	0.2640	0.3260	0.4533	0.6991	0.9339	1.2710
1.02	0.5146	0.2629	0.2715	0.3297	0.4547	0.6980	0.9307	1.2650
1.05	0.6026	0.4437	0.3131	0.3452	0.4604	0.6956	0.9222	1.2481
1.10	0.6880	0.5984	0.4580	0.3953	0.4770	0.6950	0.9110	1.2232
1.15	0.7443	0.6803	0.5798	0.4760	0.5042	0.6987	0.9033	1.2021
1.20	0.7858	0.7363	0.6605	0.5605	0.5425	0.7069	0.8990	1.1844
1.30	0.8438	0.8111	0.7624	0.6908	0.6344	0.7358	0.8998	1.1580
1.40	0.8827	0.8595	0.8256	0.7753	0.7202	0.7761	0.9112	1.1419
1.50	0.9103	0.8933	0.8689	0.8328	0.7887	0.8200	0.9297	1.1339
1.60	0.9308	0.9180	0.9000	0.8738	0.8410	0.8617	0.9518	1.1320
1.70	0.9463	0.9367	0.9234	0.9043	0.8809	0.8984	0.9745	1.1343
1.80	0.9583	0.9511	0.9413	0.9275	0.9118	0.9297	0.9961	1.1391
1.90	0.9678	0.9624	0.9552	0.9456	0.9359	0.9557	1.0157	1.1452
2.00	0.9754	0.9715	0.9664	0.9599	0.9550	0.9772	1.0328	1.1516
2.20	0.9856	0.9847	0.9826	0.9806	0.9827	1.0094	1.0600	1.1635
2.40	0.9941	0.9936	0.9935	0.9945	1.0011	1.0313	1.0793	1.1728
2.60	0.9993	0.9998	1.0010	1.0040	1.0137	1.0463	1.0926	1.1792
2.80	1.0031	1.0042	1.0063	1.0106	1.0223	1.0565	1.1016	1.1830
3.00	1.0057	1.0074	1.0101	1.0153	1.0284	1.0635	1.1075	1.1848
3.50	1.0097	1.0120	1.0156	1.0221	1.0368	1.0723	1.1138	1.1834
4.00	1.0115	1.0140	1.0179	1.0249	1.0401	1.0747	1.1136	1.1773

Tabla E.4: Valores de Z^1

$P_r =$ T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	−0.0806	−0.0966	−0.1207	−0.1608	−0.2407	−0.3996	−0.5572	−0.7915
0.35	−0.0921	−0.1105	−0.1379	−0.1834	−0.2738	−0.4523	−0.6279	−0.8863
0.40	−0.0946	−0.1134	−0.1414	−0.1879	−0.2799	−0.4603	−0.6365	−0.8936
0.45	−0.0929	−0.1113	−0.1387	−0.1840	−0.2734	−0.4475	−0.6162	−0.8608
0.50	−0.0893	−0.1069	−0.1330	−0.1762	−0.2611	−0.4253	−0.5831	−0.8099
0.55	−0.0849	−0.1015	−0.1263	−0.1669	−0.2465	−0.3991	−0.5446	−0.7521
0.60	−0.0803	−0.0960	−0.1192	−0.1572	−0.2312	−0.3718	−0.5047	−0.6928
0.65	−0.0759	−0.0906	−0.1122	−0.1476	−0.2160	−0.3447	−0.4653	−0.6346
0.70	−0.0718	−0.0855	−0.1057	−0.1385	−0.2013	−0.3184	−0.4270	−0.5785
0.75	−0.0681	−0.0808	−0.0996	−0.1298	−0.1872	−0.2929	−0.3901	−0.5250
0.80	−0.0648	−0.0767	−0.0940	−0.1217	−0.1736	−0.2682	−0.3545	−0.4740
0.85	−0.0622	−0.0731	−0.0888	−0.1138	−0.1602	−0.2439	−0.3201	−0.4254
0.90	−0.0604	−0.0701	−0.0840	−0.1059	−0.1463	−0.2195	−0.2862	−0.3788
0.93	−0.0602	−0.0687	−0.0810	−0.1007	−0.1374	−0.2045	−0.2661	−0.3516
0.95	−0.0607	−0.0678	−0.0788	−0.0967	−0.1310	−0.1943	−0.2526	−0.3339
0.97	−0.0623	−0.0669	−0.0759	−0.0921	−0.1240	−0.1837	−0.2391	−0.3163
0.98	−0.0641	−0.0661	−0.0740	−0.0893	−0.1202	−0.1783	−0.2322	−0.3075
0.99	−0.0680	−0.0646	−0.0715	−0.0861	−0.1162	−0.1728	−0.2254	−0.2989
1.00	−0.0879	−0.0609	−0.0678	−0.0824	−0.1118	−0.1672	−0.2185	−0.2902
1.01	−0.0223	−0.0473	−0.0621	−0.0778	−0.1072	−0.1615	−0.2116	−0.2816
1.02	−0.0062	−0.0227	−0.0524	−0.0722	−0.1021	−0.1556	−0.2047	−0.2731
1.05	0.0220	0.1059	0.0451	−0.0432	−0.0838	−0.1370	−0.1835	−0.2476
1.10	0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	−0.0373	−0.1021	−0.1469	−0.2056
1.15	0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	−0.0611	−0.1084	−0.1642
1.20	0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	−0.0141	−0.0678	−0.1231
1.30	0.0819	0.1048	0.1420	0.1991	0.2079	0.0875	0.0176	−0.0423
1.40	0.0857	0.1063	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
1.50	0.0854	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2309	0.1717	0.1058
1.60	0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2631	0.2255	0.1673
1.70	0.0838	0.1008	0.1259	0.1658	0.2305	0.2788	0.2628	0.2179
1.80	0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
1.90	0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2876
2.00	0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2819	0.3097	0.3096
2.20	0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2720	0.3135	0.3355
2.40	0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2602	0.3089	0.3459
2.60	0.0634	0.0754	0.0929	0.1207	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
2.80	0.0598	0.0711	0.0876	0.1138	0.1613	0.2372	0.2915	0.3443
3.00	0.0535	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2268	0.2817	0.3385
3.50	0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
4.00	0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2994

Tabla E.5: Valores de $(H^R)^0/RT_c$

$P_r =$ T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	*−6.045*	*−6.043*	*−6.040*	*−6.034*	*−6.022*	*−6.011*	*−5.999*	−5.987
0.35	*−5.906*	*−5.904*	*−5.901*	*−5.895*	*−5.882*	*−5.870*	*−5.858*	−5.845
0.40	*−5.763*	*−5.761*	*−5.757*	*−5.751*	*−5.738*	*−5.726*	*−5.713*	−5.700
0.45	*−5.615*	*−5.612*	*−5.609*	*−5.603*	*−5.590*	*−5.577*	*−5.564*	−5.551
0.50	*−5.465*	*−5.463*	*−5.459*	*−5.453*	*−5.440*	*−5.427*	*−5.414*	−5.401
0.55	−0.032	*−5.312*	*−5.309*	*−5.303*	*−5.290*	*−5.278*	*−5.265*	−5.252
0.60	−0.027	*−5.162*	*−5.159*	*−5.153*	*−5.141*	*−5.129*	*−5.116*	−5.104
0.65	−0.023	−0.118	*−5.008*	*−5.002*	*−4.991*	*−4.980*	*−4.968*	−4.956
0.70	−0.020	−0.101	−0.213	*−4.848*	*−4.838*	*−4.828*	*−4.818*	−4.808
0.75	−0.017	−0.088	−0.183	*−4.687*	*−4.679*	*−4.672*	*−4.664*	−4.655
0.80	−0.015	−0.078	−0.160	−0.345	*−4.507*	*−4.504*	*−4.499*	−4.494
0.85	−0.014	−0.069	−0.141	−0.300	*−4.309*	*−4.313*	*−4.316*	−4.316
0.90	−0.012	−0.062	−0.126	−0.264	−0.596	*−4.074*	*−4.094*	−4.108
0.93	−0.011	−0.058	−0.118	−0.246	−0.545	−0.960	*−3.920*	−3.953
0.95	−0.011	−0.056	−0.113	−0.235	−0.516	−0.885	*−3.763*	−3.825
0.97	−0.011	−0.054	−0.109	−0.225	−0.490	−0.824	−1.356	−3.658
0.98	−0.010	−0.053	−0.107	−0.221	−0.478	−0.797	−1.273	−3.544
0.99	−0.010	−0.052	−0.105	−0.216	−0.466	−0.773	−1.206	−3.376
1.00	−0.010	−0.051	−0.103	−0.212	−0.455	−0.750	−1.151	−2.584
1.01	−0.010	−0.050	−0.101	−0.208	−0.445	−0.721	−1.102	−1.796
1.02	−0.010	−0.049	−0.099	−0.203	−0.434	−0.708	−1.060	−1.627
1.05	−0.009	−0.046	−0.094	−0.192	−0.407	−0.654	−0.955	−1.359
1.10	−0.008	−0.042	−0.086	−0.175	−0.367	−0.581	−0.827	−1.120
1.15	−0.008	−0.039	−0.079	−0.160	−0.334	−0.523	−0.732	−0.968
1.20	−0.007	−0.036	−0.073	−0.148	−0.305	−0.474	−0.657	−0.857
1.30	−0.006	−0.031	−0.063	−0.127	−0.259	−0.399	−0.545	−0.698
1.40	−0.005	−0.027	−0.055	−0.110	−0.224	−0.341	−0.463	−0.588
1.50	−0.005	−0.024	−0.048	−0.097	−0.196	−0.297	−0.400	−0.505
1.60	−0.004	−0.021	−0.043	−0.086	−0.173	−0.261	−0.350	−0.440
1.70	−0.004	−0.019	−0.038	−0.076	−0.153	−0.231	−0.309	−0.387
1.80	−0.003	−0.017	−0.034	−0.068	−0.137	−0.206	−0.275	−0.344
1.90	−0.003	−0.015	−0.031	−0.062	−0.123	−0.185	−0.246	−0.307
2.00	−0.003	−0.014	−0.028	−0.056	−0.111	−0.167	−0.222	−0.276
2.20	−0.002	−0.012	−0.023	−0.046	−0.092	−0.137	−0.182	−0.226
2.40	−0.002	−0.010	−0.019	−0.038	−0.076	−0.114	−0.150	−0.187
2.60	−0.002	−0.008	−0.016	−0.032	−0.064	−0.095	−0.125	−0.155
2.80	−0.001	−0.007	−0.014	−0.027	−0.054	−0.080	−0.105	−0.130
3.00	−0.001	−0.006	−0.011	−0.023	−0.045	−0.067	−0.088	−0.109
3.50	−0.001	−0.004	−0.007	−0.015	−0.029	−0.043	−0.056	−0.069
4.00	−0.000	−0.002	−0.005	−0.009	−0.017	−0.026	−0.033	−0.041

Tabla E.6: Valores de $(H^R)^1/RT_c$

$P_r =$ T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	*−11.098*	*−11.096*	*−11.095*	*−11.091*	*−11.083*	*−11.076*	*−11.069*	−11.062
0.35	*−10.656*	*−10.655*	*−10.654*	*−10.653*	*−10.650*	*−10.646*	*−10.643*	−10.640
0.40	*−10.121*	*−10.121*	*−10.121*	*−10.120*	*−10.121*	*−10.121*	*−10.121*	−10.121
0.45	*−9.515*	*−9.515*	*−9.516*	*−9.517*	*−9.519*	*−9.521*	*−9.523*	−9.525
0.50	*−8.868*	*−8.869*	*−8.870*	*−8.872*	*−8.876*	*−8.880*	*−8.884*	−8.888
0.55	−0.080	*−8.211*	*−8.212*	*−8.215*	*−8.221*	*−8.226*	*−8.232*	−8.238
0.60	−0.059	*−7.568*	*−7.570*	*−7.573*	*−7.579*	*−7.585*	*−7.591*	−7.596
0.65	−0.045	−0.247	*−6.949*	*−6.952*	*−6.959*	*−6.966*	*−6.973*	−6.980
0.70	−0.034	−0.185	−0.415	*−6.360*	*−6.367*	*−6.373*	*−6.381*	−6.388
0.75	−0.027	−0.142	−0.306	*−5.796*	*−5.802*	*−5.809*	*−5.816*	−5.824
0.80	−0.021	−0.110	−0.234	−0.542	*−5.266*	*−5.271*	*−5.278*	−5.285
0.85	−0.017	−0.087	−0.182	−0.401	*−4.753*	*−4.754*	*−4.758*	−4.763
0.90	−0.014	−0.070	−0.144	−0.308	−0.751	*−4.254*	*−4.248*	−4.249
0.93	−0.012	−0.061	−0.126	−0.265	−0.612	−1.236	*−3.942*	−3.934
0.95	−0.011	−0.056	−0.115	−0.241	−0.542	−0.994	*−3.737*	−3.712
0.97	−0.010	−0.052	−0.105	−0.219	−0.483	−0.837	−1.616	−3.470
0.98	−0.010	−0.050	−0.101	−0.209	−0.457	−0.776	−1.324	−3.332
0.99	−0.009	−0.048	−0.097	−0.200	−0.433	−0.722	−1.154	−3.164
1.00	−0.009	−0.046	−0.093	−0.191	−0.410	−0.675	−1.034	−2.471
1.01	−0.009	−0.044	−0.089	−0.183	−0.389	−0.632	−0.940	−1.375
1.02	−0.008	−0.042	−0.085	−0.175	−0.370	−0.594	−0.863	−1.180
1.05	−0.007	−0.037	−0.075	−0.153	−0.318	−0.498	−0.691	−0.877
1.10	−0.006	−0.030	−0.061	−0.123	−0.251	−0.381	−0.507	−0.617
1.15	−0.005	−0.025	−0.050	−0.099	−0.199	−0.296	−0.385	−0.459
1.20	−0.004	−0.020	−0.040	−0.080	−0.158	−0.232	−0.297	−0.349
1.30	−0.003	−0.013	−0.026	−0.052	−0.100	−0.142	−0.177	−0.203
1.40	−0.002	−0.008	−0.016	−0.032	−0.060	−0.083	−0.100	−0.111
1.50	−0.001	−0.005	−0.009	−0.018	−0.032	−0.042	−0.048	−0.049
1.60	−0.000	−0.002	−0.004	−0.007	−0.012	−0.013	−0.011	−0.005
1.70	−0.000	−0.000	−0.000	−0.000	0.003	0.009	0.017	0.027
1.80	0.000	0.001	0.003	0.006	0.015	0.025	0.037	0.051
1.90	0.001	0.003	0.005	0.011	0.023	0.037	0.053	0.070
2.00	0.001	0.003	0.007	0.015	0.030	0.047	0.065	0.085
2.20	0.001	0.005	0.010	0.020	0.040	0.062	0.083	0.106
2.40	0.001	0.006	0.012	0.023	0.047	0.071	0.095	0.120
2.60	0.001	0.006	0.013	0.026	0.052	0.078	0.104	0.130
2.80	0.001	0.007	0.014	0.028	0.055	0.082	0.110	0.137
3.00	0.001	0.007	0.014	0.029	0.058	0.086	0.114	0.142
3.50	0.002	0.008	0.016	0.031	0.062	0.092	0.122	0.152
4.00	0.002	0.008	0.016	0.032	0.064	0.096	0.127	0.158

Tabla E.7: Valores de $(H^R)^0/RT_c$

$P_r =$ T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	−5.987	−5.975	−5.957	−5.927	−5.868	−5.748	−5.628	−5.446
0.35	−5.845	−5.833	−5.814	−5.783	−5.721	−5.595	−5.469	−5.278
0.40	−5.700	−5.687	−5.668	−5.636	−5.572	−5.442	−5.311	−5.113
0.45	−5.551	−5.538	−5.519	−5.486	−5.421	−5.288	−5.154	−5.950
0.50	−5.401	−5.388	−5.369	−5.336	−5.279	−5.135	−4.999	−4.791
0.55	−5.252	−5.239	−5.220	−5.187	−5.121	−4.986	−4.849	−4.638
0.60	−5.104	−5.091	−5.073	−5.041	−4.976	−4.842	−4.794	−4.492
0.65	−4.956	−4.949	−4.927	−4.896	−4.833	−4.702	−4.565	−4.353
0.70	−4.808	−4.797	−4.781	−4.752	−4.693	−4.566	−4.432	−4.221
0.75	−4.655	−4.646	−4.632	−4.607	−4.554	−4.434	−4.393	−4.095
0.80	−4.494	−4.488	−4.478	−4.459	−4.413	−4.303	−4.178	−3.974
0.85	−4.316	−4.316	−4.312	−4.302	−4.269	−4.173	−4.056	−3.857
0.90	−4.108	−4.118	−4.127	−4.132	−4.119	−4.043	−3.935	−3.744
0.93	−3.953	−3.976	−4.000	−4.020	−4.024	−3.963	−3.863	−3.678
0.95	−3.825	−3.865	−3.904	−3.940	−3.958	−3.910	−3.815	−3.634
0.97	−3.658	−3.732	−3.796	−3.853	−3.890	−3.856	−3.767	−3.591
0.98	−3.544	−3.652	−3.736	−3.806	−3.854	−3.829	−3.743	−3.569
0.99	−3.376	−3.558	−3.670	−3.758	−3.818	−3.801	−3.719	−3.548
1.00	−2.584	−3.441	−3.598	−3.706	−3.782	−3.774	−3.695	−3.526
1.01	−1.796	−3.283	−3.516	−3.652	−3.744	−3.746	−3.671	−3.505
1.02	−1.627	−3.039	−3.422	−3.595	−3.705	−3.718	−3.647	−3.484
1.05	−1.359	−2.034	−3.030	−3.398	−3.583	−3.632	−3.575	−3.420
1.10	−1.120	−1.487	−2.203	−2.965	−3.353	−3.484	−3.453	−3.315
1.15	−0.968	−1.239	−1.719	−2.479	−3.091	−3.329	−3.329	−3.211
1.20	−0.857	−1.076	−1.443	−2.079	−2.801	−3.166	−3.202	−3.107
1.30	−0.698	−0.860	−1.116	−1.560	−2.274	−2.825	−2.942	−2.899
1.40	−0.588	−0.716	−0.915	−1.253	−1.857	−2.486	−2.679	−2.692
1.50	−0.505	−0.611	−0.774	−1.046	−1.549	−2.175	−2.421	−2.486
1.60	−0.440	−0.531	−0.667	−0.894	−1.318	−1.904	−2.177	−2.285
1.70	−0.387	−0.446	−0.583	−0.777	−1.139	−1.672	−1.953	−2.091
1.80	−0.344	−0.413	−0.515	−0.683	−0.996	−1.476	−1.751	−1.908
1.90	−0.307	−0.368	−0.458	−0.606	−0.880	−1.309	−1.571	−1.736
2.00	−0.276	−0.330	−0.411	−0.541	−0.782	−1.167	−1.411	−1.577
2.20	−0.226	−0.269	−0.334	−0.437	−0.629	−0.937	−1.143	−1.295
2.40	−0.187	−0.222	−0.275	−0.359	−0.513	−0.761	−0.929	−1.058
2.60	−0.155	−0.185	−0.228	−0.297	−0.422	−0.621	−0.756	−0.858
2.80	−0.130	−0.154	−0.190	−0.246	−0.348	−0.508	−0.614	−0.689
3.00	−0.109	−0.129	−0.159	−0.205	−0.288	−0.415	−0.495	−0.545
3.50	−0.069	−0.081	−0.099	−0.127	−0.174	−0.239	−0.270	−0.264
4.00	−0.041	−0.048	−0.058	−0.072	−0.095	−0.116	−0.110	−0.061

Tabla E.8: Valores de $(H^R)^1/RT_c$

$P_r =$ T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	−11.062	−11.055	−11.044	−11.027	−10.992	−10.935	−10.872	−10.781
0.35	−10.640	−10.637	−10.632	−10.624	−10.609	−10.581	−10.554	−10.529
0.40	−10.121	−10.121	−10.121	−10.122	−10.123	−10.128	−10.135	−10.150
0.45	−9.525	−9.527	−9.531	−9.537	−9.549	−9.576	−9.611	−9.663
0.50	−8.888	−8.892	−8.899	−8.909	−8.932	−8.978	−9.030	−9.111
0.55	−8.238	−8.243	−8.252	−8.267	−8.298	−8.360	−8.425	−8.531
0.60	−7.596	−7.603	−7.614	−7.632	−7.669	−7.745	−7.824	−7.950
0.65	−6.980	−6.987	−6.997	−7.017	−7.059	−7.147	−7.239	−7.381
0.70	−6.388	−6.395	−6.407	−6.429	−6.475	−6.574	−6.677	−6.837
0.75	−5.824	−5.832	−5.845	−5.868	−5.918	−6.027	−6.142	−6.318
0.80	−5.285	−5.293	−5.306	−5.330	−5.385	−5.506	−5.632	−5.824
0.85	−4.763	−4.771	−4.784	−4.810	−4.872	−5.000	−5.149	−5.358
0.90	−4.249	−4.255	−4.268	−4.298	−4.371	−4.530	−4.688	−4.916
0.93	−3.934	−3.937	−3.951	−3.987	−4.073	−4.251	−4.422	−4.662
0.95	−3.712	−3.713	−3.730	−3.773	−3.873	−4.068	−4.248	−4.497
0.97	−3.470	−3.467	−3.492	−3.551	−3.670	−3.885	−4.077	−4.336
0.98	−3.332	−3.327	−3.363	−3.434	−3.568	−3.795	−3.992	−4.257
0.99	−3.164	−3.164	−3.223	−3.313	−3.464	−3.705	−3.909	−4.178
1.00	−2.471	−2.952	−3.065	−3.186	−3.358	−3.615	−3.825	−4.100
1.01	−1.375	−2.595	−2.880	−3.051	−3.251	−3.525	−3.742	−4.023
1.02	−1.180	−1.723	−2.650	−2.906	−3.142	−3.435	−3.661	−3.947
1.05	−0.877	−0.878	−1.496	−2.381	−2.800	−3.167	−3.418	−3.722
1.10	−0.617	−0.673	−0.617	−1.261	−2.167	−2.720	−3.023	−3.362
1.15	−0.459	−0.503	−0.487	−0.604	−1.497	−2.275	−2.641	−3.019
1.20	−0.349	−0.381	−0.381	−0.361	−0.934	−1.840	−2.273	−2.692
1.30	−0.203	−0.218	−0.218	−0.178	−0.300	−1.066	−1.592	−2.086
1.40	−0.111	−0.115	−0.128	−0.070	−0.044	−0.504	−1.012	−1.547
1.50	−0.049	−0.046	−0.032	0.008	0.078	−0.142	−0.556	−1.080
1.60	−0.005	0.004	0.023	0.065	0.151	0.082	−0.217	−0.689
1.70	0.027	0.040	0.063	0.109	0.202	0.223	0.028	−0.369
1.80	0.051	0.067	0.094	0.143	0.241	0.317	0.203	−0.112
1.90	0.070	0.088	0.117	0.169	0.271	0.381	0.330	0.092
2.00	0.085	0.105	0.136	0.190	0.295	0.428	0.424	0.255
2.20	0.106	0.128	0.163	0.221	0.331	0.493	0.551	0.489
2.40	0.120	0.144	0.181	0.242	0.356	0.535	0.631	0.645
2.60	0.130	0.156	0.194	0.257	0.376	0.567	0.687	0.754
2.80	0.137	0.164	0.204	0.269	0.391	0.591	0.729	0.836
3.00	0.142	0.170	0.211	0.278	0.403	0.611	0.763	0.899
3.50	0.152	0.181	0.224	0.294	0.425	0.650	0.827	1.015
4.00	0.158	0.188	0.233	0.306	0.442	0.680	0.874	1.097

Tabla E.9: Valores de $(S^R)^0/R$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	*−11.614*	*−10.008*	*−9.319*	*−8.635*	*−7.961*	*−7.574*	*−7.304*	−7.099
0.35	*−11.185*	*−9.579*	*−8.890*	*−8.205*	*−7.529*	*−7.140*	*−6.869*	−6.663
0.40	*−10.802*	*−9.196*	*−8.506*	*−7.821*	*−7.144*	*−6.755*	*−6.483*	−6.275
0.45	*−10.453*	*−8.847*	*−8.157*	*−7.472*	*−6.794*	*−6.404*	*−6.132*	−5.924
0.50	*−10.137*	*−8.531*	*−7.841*	*−7.156*	*−6.479*	*−6.089*	*−5.816*	−5.608
0.55	−0.038	*−8.245*	*−7.555*	*−6.870*	*−6.193*	*−5.803*	*−5.531*	−5.324
0.60	−0.029	*−7.983*	*−7.294*	*−6.610*	*−5.933*	*−5.544*	*−5.273*	−5.066
0.65	−0.023	−0.122	*−7.052*	*−6.368*	*−5.694*	*−5.306*	*−5.036*	−4.830
0.70	−0.018	−0.096	−0.206	*−6.140*	*−5.467*	*−5.082*	*−4.814*	−4.610
0.75	−0.015	−0.078	−0.164	*−5.917*	*−5.248*	*−4.866*	*−4.600*	−4.399
0.80	−0.013	−0.064	−0.134	−0.294	*−5.026*	*−4.694*	*−4.388*	−4.191
0.85	−0.011	−0.054	−0.111	−0.239	*−4.785*	*−4.418*	*−4.166*	−3.976
0.90	−0.009	−0.046	−0.094	−0.199	−0.463	*−4.145*	*−3.912*	−3.738
0.93	−0.008	−0.042	−0.085	−0.179	−0.408	−0.750	*−3.723*	−3.569
0.95	−0.008	−0.039	−0.080	−0.168	−0.377	−0.671	*−3.556*	−3.433
0.97	−0.007	−0.037	−0.075	−0.157	−0.350	−0.607	−1.056	−3.259
0.98	−0.007	−0.036	−0.073	−0.153	−0.337	−0.580	−0.971	−3.142
0.99	−0.007	−0.035	−0.071	−0.148	−0.326	−0.555	−0.903	−2.972
1.00	−0.007	−0.034	−0.069	−0.144	−0.315	−0.532	−0.847	−2.178
1.01	−0.007	−0.033	−0.067	−0.139	−0.304	−0.510	−0.799	−1.391
1.02	−0.006	−0.032	−0.065	−0.135	−0.294	−0.491	−0.757	−1.225
1.05	−0.006	−0.030	−0.060	−0.124	−0.267	−0.439	−0.656	−0.965
1.10	−0.005	−0.026	−0.053	−0.108	−0.230	−0.371	−0.537	−0.742
1.15	−0.005	−0.023	−0.047	−0.096	−0.201	−0.319	−0.452	−0.607
1.20	−0.004	−0.021	−0.042	−0.085	−0.177	−0.277	−0.389	−0.512
1.30	−0.003	−0.017	−0.033	−0.068	−0.140	−0.217	−0.298	−0.385
1.40	−0.003	−0.014	−0.027	−0.056	−0.114	−0.174	−0.237	−0.303
1.50	−0.002	−0.011	−0.023	−0.046	−0.094	−0.143	−0.194	−0.246
1.60	−0.002	−0.010	−0.019	−0.039	−0.079	−0.120	−0.162	−0.204
1.70	−0.002	−0.008	−0.017	−0.033	−0.067	−0.102	−0.137	−0.172
1.80	−0.001	−0.007	−0.014	−0.029	−0.058	−0.088	−0.117	−0.147
1.90	−0.001	−0.006	−0.013	−0.025	−0.051	−0.076	−0.102	−0.127
2.00	−0.001	−0.006	−0.011	−0.022	−0.044	−0.067	−0.089	−0.111
2.20	−0.001	−0.004	−0.009	−0.018	−0.035	−0.053	−0.070	−0.087
2.40	−0.001	−0.004	−0.007	−0.014	−0.028	−0.042	−0.056	−0.070
2.60	−0.001	−0.003	−0.006	−0.012	−0.023	−0.035	−0.046	−0.058
2.80	−0.000	−0.002	−0.005	−0.010	−0.020	−0.029	−0.039	−0.048
3.00	−0.000	−0.002	−0.004	−0.008	−0.017	−0.025	−0.033	−0.041
3.50	−0.000	−0.001	−0.003	−0.006	−0.012	−0.017	−0.023	−0.029
4.00	−0.000	−0.001	−0.002	−0.004	−0.009	−0.013	−0.017	−0.021

Tabla E.10: Valores de $(S^R)^1/R$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	*−16.782*	*−16.774*	*−16.764*	*−16.744*	*−16.705*	*−16.665*	*−16.626*	−16.586
0.35	*−15.413*	*−15.408*	*−15.401*	*−15.387*	*−15.359*	*−15.333*	*−15.305*	−15.278
0.40	*−13.990*	*−13.986*	*−13.981*	*−13.972*	*−13.953*	*−13.934*	*−13.915*	−13.896
0.45	*−12.564*	*−12.561*	*−12.558*	*−12.551*	*−12.537*	*−12.523*	*−12.509*	−12.496
0.50	*−11.202*	*−11.200*	*−11.197*	*−11.092*	*−11.082*	*−11.172*	*−11.162*	−11.153
0.55	−0.115	*−9.948*	*−9.946*	*−9.942*	*−9.935*	*−9.928*	*−9.921*	−9.914
0.60	−0.078	*−8.828*	*−8.826*	*−8.823*	*−8.817*	*−8.811*	*−8.806*	−8.799
0.65	−0.055	−0.309	*−7.832*	*−7.829*	*−7.824*	*−7.819*	*−7.815*	−7.510
0.70	−0.040	−0.216	−0.491	*−6.951*	*−6.945*	*−6.941*	*−6.937*	−6.933
0.75	−0.029	−0.156	−0.340	*−6.173*	*−6.167*	*−6.162*	*−6.158*	−6.155
0.80	−0.022	−0.116	−0.246	−0.578	*−5.475*	*−5.468*	*−5.462*	−5.458
0.85	−0.017	−0.088	−0.183	−0.400	*−4.853*	*−4.841*	*−4.832*	−4.826
0.90	−0.013	−0.068	−0.140	−0.301	−0.744	*−4.269*	*−4.249*	−4.238
0.93	−0.011	−0.058	−0.120	−0.254	−0.593	−1.219	*−3.914*	−3.894
0.95	−0.010	−0.053	−0.109	−0.228	−0.517	−0.961	*−3.697*	−3.658
0.97	−0.010	−0.048	−0.099	−0.206	−0.456	−0.797	−1.570	−3.406
0.98	−0.009	−0.046	−0.094	−0.196	−0.429	−0.734	−1.270	−3.264
0.99	−0.009	−0.044	−0.090	−0.186	−0.405	−0.680	−1.098	−3.093
1.00	−0.008	−0.042	−0.086	−0.177	−0.382	−0.632	−0.977	−2.399
1.01	−0.008	−0.040	−0.082	−0.169	−0.361	−0.590	−0.883	−1.306
1.02	−0.008	−0.039	−0.078	−0.161	−0.342	−0.552	−0.807	−1.113
1.05	−0.007	−0.034	−0.069	−0.140	−0.292	−0.460	−0.642	−0.820
1.10	−0.005	−0.028	−0.055	−0.112	−0.229	−0.350	−0.470	−0.577
1.15	−0.005	−0.023	−0.045	−0.091	−0.183	−0.275	−0.361	−0.437
1.20	−0.004	−0.019	−0.037	−0.075	−0.149	−0.220	−0.286	−0.343
1.30	−0.003	−0.013	−0.026	−0.052	−0.102	−0.148	−0.190	−0.226
1.40	−0.002	−0.010	−0.019	−0.037	−0.072	−0.104	−0.133	−0.158
1.50	−0.001	−0.007	−0.014	−0.027	−0.053	−0.076	−0.097	−0.115
1.60	−0.001	−0.005	−0.011	−0.021	−0.040	−0.057	−0.073	−0.086
1.70	−0.001	−0.004	−0.008	−0.016	−0.031	−0.044	−0.056	−0.067
1.80	−0.001	−0.003	−0.006	−0.013	−0.024	−0.035	−0.044	−0.053
1.90	−0.001	−0.003	−0.005	−0.010	−0.019	−0.028	−0.036	−0.043
2.00	−0.000	−0.002	−0.004	−0.008	−0.016	−0.023	−0.029	−0.035
2.20	−0.000	−0.001	−0.003	−0.006	−0.011	−0.016	−0.021	−0.025
2.40	−0.000	−0.001	−0.002	−0.004	−0.008	−0.012	−0.015	−0.019
2.60	−0.000	−0.001	−0.002	−0.003	−0.006	−0.009	−0.012	−0.015
2.80	−0.000	−0.001	−0.001	−0.003	−0.005	−0.008	−0.010	−0.012
3.00	−0.000	−0.001	−0.001	−0.002	−0.004	−0.006	−0.008	−0.010
3.50	−0.000	−0.000	−0.001	−0.001	−0.003	−0.004	−0.006	−0.007
4.00	−0.000	−0.000	−0.001	−0.001	−0.002	−0.003	−0.005	−0.006

Tabla E.11: Valores de $(S^R)^0/R$

$P_r =$ T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	−7.099	−6.935	−6.740	−6.497	−6.180	−5.847	−5.683	−5.578
0.35	−6.663	−6.497	−6.299	−6.052	−5.728	−5.376	−5.194	−5.060
0.40	−6.275	−6.109	−5.909	−5.660	−5.330	−4.967	−4.772	−4.619
0.45	−5.924	−5.757	−5.557	−5.306	−4.974	−4.603	−4.401	−4.234
0.50	−5.608	−5.441	−5.240	−4.989	−4.656	−4.282	−4.074	−3.899
0.55	−5.324	−5.157	−4.956	−4.706	−4.373	−3.998	−3.788	−3.607
0.60	−5.066	−4.900	−4.700	−4.451	−4.120	−3.747	−3.537	−3.353
0.65	−4.830	−4.665	−4.467	−4.220	−3.892	−3.523	−3.315	−3.131
0.70	−4.610	−4.446	−4.250	−4.007	−3.684	−3.322	−3.117	−2.935
0.75	−4.399	−4.238	−4.045	−3.807	−3.491	−3.138	−2.939	−2.761
0.80	−4.191	−4.034	−3.846	−3.615	−3.310	−2.970	−2.777	−2.605
0.85	−3.976	−3.825	−3.646	−3.425	−3.135	−2.812	−2.629	−2.463
0.90	−3.738	−3.599	−3.434	−3.231	−2.964	−2.663	−2.491	−2.334
0.93	−3.569	−3.444	−3.295	−3.108	−2.860	−2.577	−2.412	−2.262
0.95	−3.433	−3.326	−3.193	−3.023	−2.790	−2.520	−2.362	−2.215
0.97	−3.259	−3.188	−3.081	−2.932	−2.719	−2.463	−2.312	−2.170
0.98	−3.142	−3.106	−3.019	−2.884	−2.682	−2.436	−2.287	−2.148
0.99	−2.972	−3.010	−2.953	−2.835	−2.646	−2.408	−2.263	−2.126
1.00	−2.178	−2.893	−2.879	−2.784	−2.609	−2.380	−2.239	−2.105
1.01	−1.391	−2.736	−2.798	−2.730	−2.571	−2.352	−2.215	−2.083
1.02	−1.225	−2.495	−2.706	−2.673	−2.533	−2.325	−2.191	−2.062
1.05	−0.965	−1.523	−2.328	−2.483	−2.415	−2.242	−2.121	−2.001
1.10	−0.742	−1.012	−1.557	−2.081	−2.202	−2.104	−2.007	−1.903
1.15	−0.607	−0.790	−1.126	−1.649	−1.968	−1.966	−1.897	−1.810
1.20	−0.512	−0.651	−0.890	−1.308	−1.727	−1.827	−1.789	−1.722
1.30	−0.385	−0.478	−0.628	−0.891	−1.299	−1.554	−1.581	−1.556
1.40	−0.303	−0.375	−0.478	−0.663	−0.990	−1.303	−1.386	−1.402
1.50	−0.246	−0.299	−0.381	−0.520	−0.777	−1.088	−1.208	−1.260
1.60	−0.204	−0.247	−0.312	−0.421	−0.628	−0.913	−1.050	−1.130
1.70	−0.172	−0.208	−0.261	−0.350	−0.519	−0.773	−0.915	−1.013
1.80	−0.147	−0.177	−0.222	−0.296	−0.438	−0.661	−0.799	−0.908
1.90	−0.127	−0.153	−0.191	−0.255	−0.375	−0.570	−0.702	−0.815
2.00	−0.111	−0.134	−0.167	−0.221	−0.625	−0.497	−0.620	−0.733
2.20	−0.087	−0.105	−0.130	−0.172	−0.251	−0.388	−0.492	−0.599
2.40	−0.070	−0.084	−0.104	−0.138	−0.201	−0.311	−0.399	−0.496
2.60	−0.058	−0.069	−0.086	−0.113	−0.164	−0.255	−0.329	−0.416
2.80	−0.048	−0.058	−0.072	−0.094	−0.137	−0.213	−0.277	−0.353
3.00	−0.041	−0.049	−0.061	−0.080	−0.116	−0.181	−0.236	−0.303
3.50	−0.029	−0.034	−0.042	−0.056	−0.081	−0.126	−0.166	−0.216
4.00	−0.021	−0.025	−0.031	−0.041	−0.059	−0.093	−0.123	−0.162

Tabla E.12: Valores de $(S^R)^1/R$

$P_r =$ T_r	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
0.30	−16.586	−16.547	−16.488	−16.390	−16.195	−15.837	−15.468	−14.925
0.35	−15.278	−15.251	−15.211	−15.144	−15.011	−14.751	−14.496	−14.153
0.40	−13.896	−13.877	−13.849	−13.803	−13.714	−13.541	−13.376	−13.144
0.45	−12.496	−12.482	−12.462	−12.430	−12.367	−12.248	−12.145	−11.999
0.50	−11.153	−11.143	−11.129	−11.107	−11.063	−10.985	−10.920	−10.836
0.55	−9.914	−9.907	−9.897	−9.882	−9.853	−9.806	−9.769	−9.732
0.60	−8.799	−8.794	−8.787	−8.777	−8.760	−8.736	−8.723	−8.720
0.65	−7.810	−7.807	−7.801	−7.794	−7.784	−7.779	−7.785	−7.811
0.70	−6.933	−6.930	−6.926	−6.922	−6.919	−6.929	−6.952	−7.002
0.75	−6.155	−6.152	−6.149	−6.147	−6.149	−6.174	−6.213	−6.285
0.80	−5.458	−5.455	−5.453	−5.452	−5.461	−5.501	−5.555	−5.648
0.85	−4.826	−4.822	−4.820	−4.822	−4.839	−4.898	−4.969	−5.082
0.90	−4.238	−4.232	−4.230	−4.236	−4.267	−4.351	−4.442	−4.578
0.93	−3.894	−3.885	−3.884	−3.896	−3.941	−4.046	−4.151	−4.300
0.95	−3.658	−3.647	−3.648	−3.669	−3.728	−3.851	−3.966	−4.125
0.97	−3.406	−3.391	−3.401	−3.437	−3.517	−3.661	−3.788	−3.957
0.98	−3.264	−3.247	−3.268	−3.318	−3.412	−3.569	−3.701	−3.875
0.99	−3.093	−3.082	−3.126	−3.195	−3.306	−3.477	−3.616	−3.796
1.00	−2.399	−2.868	−2.967	−3.067	−3.200	−3.387	−3.532	−3.717
1.01	−1.306	−2.513	−2.784	−2.933	−3.094	−3.297	−3.450	−3.640
1.02	−1.113	−1.655	−2.557	−2.790	−2.986	−3.209	−3.369	−3.565
1.05	−0.820	−0.831	−1.443	−2.283	−2.655	−2.949	−3.134	−3.348
1.10	−0.577	−0.640	−0.618	−1.241	−2.067	−2.534	−2.767	−3.013
1.15	−0.437	−0.489	−0.502	−0.654	−1.471	−2.138	−2.428	−2.708
1.20	−0.343	−0.385	−0.412	−0.447	−0.991	−1.767	−2.115	−2.430
1.30	−0.226	−0.254	−0.282	−0.300	−0.481	−1.147	−1.569	−1.944
1.40	−0.158	−0.178	−0.200	−0.220	−0.290	−0.730	−1.138	−1.544
1.50	−0.115	−0.130	−0.147	−0.166	−0.206	−0.479	−0.823	−1.222
1.60	−0.086	−0.098	−0.112	−0.129	−0.159	−0.334	−0.604	−0.969
1.70	−0.067	−0.076	−0.087	−0.102	−0.127	−0.248	−0.456	−0.775
1.80	−0.053	−0.060	−0.070	−0.083	−0.105	−0.195	−0.355	−0.628
1.90	−0.043	−0.049	−0.057	−0.069	−0.089	−0.160	−0.286	−0.518
2.00	−0.035	−0.040	−0.048	−0.058	−0.077	−0.136	−0.238	−0.434
2.20	−0.025	−0.029	−0.035	−0.043	−0.060	−0.105	−0.178	−0.322
2.40	−0.019	−0.022	−0.027	−0.034	−0.048	−0.086	−0.143	−0.254
2.60	−0.015	−0.018	−0.021	−0.028	−0.041	−0.074	−0.120	−0.210
2.80	−0.012	−0.014	−0.018	−0.023	−0.025	−0.065	−0.104	−0.180
3.00	−0.010	−0.012	−0.015	−0.020	−0.031	−0.058	−0.093	−0.158
3.50	−0.007	−0.009	−0.011	−0.015	−0.024	−0.046	−0.073	−0.122
4.00	−0.006	−0.007	−0.009	−0.012	−0.020	−0.038	−0.060	−0.100

Tabla E.13: Valores de ϕ^0

$P_r =$ T_r	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
0.30	*0.0002*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	0.0000
0.35	*0.0034*	*0.0007*	*0.0003*	*0.0002*	*0.0001*	*0.0001*	*0.0001*	0.0000
0.40	*0.0272*	*0.0055*	*0.0028*	*0.0014*	*0.0007*	*0.0005*	*0.0004*	0.0003
0.45	*0.1321*	*0.0266*	*0.0135*	*0.0069*	*0.0036*	*0.0025*	*0.0020*	0.0016
0.50	*0.4529*	*0.0912*	*0.0461*	*0.0235*	*0.0122*	*0.0085*	*0.0067*	0.0055
0.55	0.9817	*0.2432*	*0.1227*	*0.0625*	*0.0325*	*0.0225*	*0.0176*	0.0146
0.60	0.9840	*0.5383*	*0.2716*	*0.1384*	*0.0718*	*0.0497*	*0.0386*	0.0321
0.65	0.9886	0.9419	*0.5212*	*0.2655*	*0.1374*	*0.0948*	*0.0738*	0.0611
0.70	0.9908	0.9528	0.9057	*0.4560*	*0.2360*	*0.1626*	*0.1262*	0.1045
0.75	0.9931	0.9616	0.9226	*0.7178*	*0.3715*	*0.2559*	*0.1982*	0.1641
0.80	0.9931	0.9683	0.9354	0.8730	*0.5445*	*0.3750*	*0.2904*	0.2404
0.85	0.9954	0.9727	0.9462	0.8933	*0.7534*	*0.5188*	*0.4018*	0.3319
0.90	0.9954	0.9772	0.9550	0.9099	0.8204	*0.6823*	*0.5297*	0.4375
0.93	0.9954	0.9795	0.9594	0.9183	0.8375	0.7551	*0.6109*	0.5058
0.95	0.9954	0.9817	0.9616	0.9226	0.8472	0.7709	*0.6668*	0.5521
0.97	0.9954	0.9817	0.9638	0.9268	0.8570	0.7852	0.7112	0.5984
0.98	0.9954	0.9817	0.9638	0.9290	0.8610	0.7925	0.7211	0.6223
0.99	0.9977	0.9840	0.9661	0.9311	0.8650	0.7980	0.7295	0.6442
1.00	0.9977	0.9840	0.9661	0.9333	0.8690	0.8035	0.7379	0.6668
1.01	0.9977	0.9840	0.9683	0.9354	0.8730	0.8110	0.7464	0.6792
1.02	0.9977	0.9840	0.9683	0.9376	0.8770	0.8166	0.7551	0.6902
1.05	0.9977	0.9863	0.9705	0.9441	0.8872	0.8318	0.7762	0.7194
1.10	0.9977	0.9886	0.9750	0.9506	0.9016	0.8531	0.8072	0.7586
1.15	0.9977	0.9886	0.9795	0.9572	0.9141	0.8730	0.8318	0.7907
1.20	0.9977	0.9908	0.9817	0.9616	0.9247	0.8892	0.8531	0.8166
1.30	0.9977	0.9931	0.9863	0.9705	0.9419	0.9141	0.8872	0.8590
1.40	0.9977	0.9931	0.9886	0.9772	0.9550	0.9333	0.9120	0.8892
1.50	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9462	0.9290	0.9141
1.60	1.0000	0.9954	0.9931	0.9863	0.9727	0.9572	0.9441	0.9311
1.70	1.0000	0.9977	0.9954	0.9886	0.9772	0.9661	0.9550	0.9462
1.80	1.0000	0.9977	0.9954	0.9908	0.9817	0.9727	0.9661	0.9572
1.90	1.0000	0.9977	0.9954	0.9931	0.9863	0.9795	0.9727	0.9661
2.00	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9886	0.9840	0.9795	0.9727
2.20	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9931	0.9908	0.9886	0.9840
2.40	1.0000	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9931	0.9931
2.60	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9977	0.9977	0.9977
2.80	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023
3.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023	1.0046	1.0046
3.50	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0023	1.0046	1.0069	1.0093
4.00	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0069	1.0093	1.0116

Tabla E.14: Valores de ϕ^1

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	0.0000
0.35	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	0.0000
0.40	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	*0.0000*	0.0000
0.45	*0.0002*	*0.0002*	*0.0002*	*0.0002*	*0.0002*	*0.0002*	*0.0002*	0.0002
0.50	*0.0014*	*0.0014*	*0.0014*	*0.0014*	*0.0014*	*0.0014*	*0.0013*	0.0013
0.55	0.9705	*0.0069*	*0.0068*	*0.0068*	*0.0066*	*0.0065*	*0.0064*	0.0063
0.60	0.9795	*0.0227*	*0.0226*	*0.0223*	*0.0220*	*0.0216*	*0.0213*	0.0210
0.65	0.9863	0.9311	*0.0572*	*0.0568*	*0.0559*	*0.0551*	*0.0543*	0.0535
0.70	0.9908	0.9528	0.9036	*0.1182*	*0.1163*	*0.1147*	*0.1131*	0.1116
0.75	0.9931	0.9683	0.9332	*0.2112*	*0.2078*	*0.2050*	*0.2022*	0.1994
0.80	0.9954	0.9772	0.9550	0.9057	*0.3302*	*0.3257*	*0.3212*	0.3168
0.85	0.9977	0.9863	0.9705	0.9375	*0.4774*	*0.4708*	*0.4654*	0.4590
0.90	0.9977	0.9908	0.9795	0.9594	0.9141	*0.6323*	*0.6250*	0.6165
0.93	0.9977	0.9931	0.9840	0.9705	0.9354	0.8953	*0.7227*	0.7144
0.95	0.9977	0.9931	0.9885	0.9750	0.9484	0.9183	*0.7888*	0.7797
0.97	1.0000	0.9954	0.9908	0.9795	0.9594	0.9354	0.9078	0.8413
0.98	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9440	0.9225	0.8729
0.99	1.0000	0.9954	0.9931	0.9840	0.9683	0.9528	0.9332	0.9036
1.00	1.0000	0.9977	0.9931	0.9863	0.9727	0.9594	0.9440	0.9311
1.01	1.0000	0.9977	0.9931	0.9885	0.9772	0.9638	0.9528	0.9462
1.02	1.0000	0.9977	0.9954	0.9908	0.9795	0.9705	0.9616	0.9572
1.05	1.0000	0.9977	0.9977	0.9954	0.9885	0.9863	0.9840	0.9840
1.10	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0093	1.0163
1.15	1.0000	1.0000	1.0023	1.0046	1.0116	1.0186	1.0257	1.0375
1.20	1.0000	1.0023	1.0046	1.0069	1.0163	1.0280	1.0399	1.0544
1.30	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0257	1.0399	1.0544	1.0716
1.40	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0304	1.0471	1.0642	1.0815
1.50	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0865
1.60	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0691	1.0865
1.70	1.0000	1.0046	1.0093	1.0163	1.0328	1.0496	1.0691	1.0865
1.80	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0840
1.90	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0328	1.0496	1.0666	1.0815
2.00	1.0000	1.0046	1.0069	1.0163	1.0304	1.0471	1.0642	1.0815
2.20	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0304	1.0447	1.0593	1.0765
2.40	1.0000	1.0046	1.0069	1.0139	1.0280	1.0423	1.0568	1.0716
2.60	1.0000	1.0023	1.0069	1.0139	1.0257	1.0399	1.0544	1.0666
2.80	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0257	1.0375	1.0496	1.0642
3.00	1.0000	1.0023	1.0069	1.0116	1.0233	1.0352	1.0471	1.0593
3.50	1.0000	1.0023	1.0046	1.0023	1.0209	1.0304	1.0423	1.0520
4.00	1.0000	1.0023	1.0046	1.0093	1.0186	1.0280	1.0375	1.0471

Tabla E.15: Valores de ϕ^0

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0003	0.0003	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003
0.45	0.0016	0.0014	0.0012	0.0010	0.0008	0.0008	0.0009	0.0012
0.50	0.0055	0.0048	0.0041	0.0034	0.0028	0.0025	0.0027	0.0034
0.55	0.0146	0.0127	0.0107	0.0089	0.0072	0.0063	0.0066	0.0080
0.60	0.0321	0.0277	0.0234	0.0193	0.0154	0.0132	0.0135	0.0160
0.65	0.0611	0.0527	0.0445	0.0364	0.0289	0.0244	0.0245	0.0282
0.70	0.1045	0.0902	0.0759	0.0619	0.0488	0.0406	0.0402	0.0453
0.75	0.1641	0.1413	0.1188	0.0966	0.0757	0.0625	0.0610	0.0673
0.80	0.2404	0.2065	0.1738	0.1409	0.1102	0.0899	0.0867	0.0942
0.85	0.3319	0.2858	0.2399	0.1945	0.1517	0.1227	0.1175	0.1256
0.90	0.4375	0.3767	0.3162	0.2564	0.1995	0.1607	0.1524	0.1611
0.93	0.5058	0.4355	0.3656	0.2972	0.2307	0.1854	0.1754	0.1841
0.95	0.5521	0.4764	0.3999	0.3251	0.2523	0.2028	0.1910	0.2000
0.97	0.5984	0.5164	0.4345	0.3532	0.2748	0.2203	0.2075	0.2163
0.98	0.6223	0.5370	0.4529	0.3681	0.2864	0.2296	0.2158	0.2244
0.99	0.6442	0.5572	0.4699	0.3828	0.2978	0.2388	0.2244	0.2328
1.00	0.6668	0.5781	0.4875	0.3972	0.3097	0.2483	0.2328	0.2415
1.01	0.6792	0.5970	0.5047	0.4121	0.3214	0.2576	0.2415	0.2500
1.02	0.6902	0.6166	0.5224	0.4266	0.3334	0.2673	0.2506	0.2582
1.05	0.7194	0.6607	0.5728	0.4710	0.3690	0.2958	0.2773	0.2844
1.10	0.7586	0.7112	0.6412	0.5408	0.4285	0.3451	0.3228	0.3296
1.15	0.7907	0.7499	0.6918	0.6026	0.4875	0.3954	0.3690	0.3750
1.20	0.8166	0.7834	0.7328	0.6546	0.5420	0.4446	0.4150	0.4198
1.30	0.8590	0.8318	0.7943	0.7345	0.6383	0.5383	0.5058	0.5093
1.40	0.8892	0.8690	0.8395	0.7925	0.7145	0.6237	0.5902	0.5943
1.50	0.9141	0.8974	0.8730	0.8375	0.7745	0.6966	0.6668	0.6714
1.60	0.9311	0.9183	0.8995	0.8710	0.8222	0.7586	0.7328	0.7430
1.70	0.9462	0.9354	0.9204	0.8995	0.8610	0.8091	0.7907	0.8054
1.80	0.9572	0.9484	0.9376	0.9204	0.8913	0.8531	0.8414	0.8590
1.90	0.9661	0.9594	0.9506	0.9376	0.9162	0.8872	0.8831	0.9057
2.00	0.9727	0.9683	0.9616	0.9528	0.9354	0.9183	0.9183	0.9462
2.20	0.9840	0.9817	0.9795	0.9727	0.9661	0.9616	0.9727	1.0093
2.40	0.9931	0.9908	0.9908	0.9886	0.9863	0.9931	1.0116	1.0568
2.60	0.9977	0.9977	0.9977	0.9977	1.0023	1.0162	1.0399	1.0889
2.80	1.0023	1.0023	1.0046	1.0069	1.0116	1.0328	1.0593	1.1117
3.00	1.0046	1.0069	1.0069	1.0116	1.0209	1.0423	1.0740	1.1298
3.50	1.0093	1.0116	1.0139	1.0186	1.0304	1.0593	1.0914	1.1508
4.00	1.0116	1.0139	1.0162	1.0233	1.0375	1.0666	1.0990	1.1588

Tabla E.16: Valores de ϕ^1

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.45	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
0.50	0.0013	0.0013	0.0013	0.0012	0.0011	0.0009	0.0008	0.0006
0.55	0.0063	0.0062	0.0061	0.0058	0.0053	0.0045	0.0039	0.0031
0.60	0.0210	0.0207	0.0202	0.0194	0.0179	0.0154	0.0133	0.0108
0.65	0.0536	0.0527	0.0516	0.0497	0.0461	0.0401	0.0350	0.0289
0.70	0.1117	0.1102	0.1079	0.1040	0.0970	0.0851	0.0752	0.0629
0.75	0.1995	0.1972	0.1932	0.1871	0.1754	0.1552	0.1387	0.1178
0.80	0.3170	0.3133	0.3076	0.2978	0.2812	0.2512	0.2265	0.1954
0.85	0.4592	0.4539	0.4457	0.4325	0.4093	0.3698	0.3365	0.2951
0.90	0.6166	0.6095	0.5998	0.5834	0.5546	0.5058	0.4645	0.4130
0.93	0.7145	0.7063	0.6950	0.6761	0.6457	0.5916	0.5470	0.4898
0.95	0.7798	0.7691	0.7568	0.7379	0.7063	0.6501	0.6026	0.5432
0.97	0.8414	0.8318	0.8185	0.7998	0.7656	0.7096	0.6607	0.5984
0.98	0.8730	0.8630	0.8492	0.8298	0.7962	0.7379	0.6887	0.6266
0.99	0.9036	0.8913	0.8790	0.8590	0.8241	0.7674	0.7178	0.6546
1.00	0.9311	0.9204	0.9078	0.8872	0.8531	0.7962	0.7464	0.6823
1.01	0.9462	0.9462	0.9333	0.9162	0.8831	0.8241	0.7745	0.7096
1.02	0.9572	0.9661	0.9594	0.9419	0.9099	0.8531	0.8035	0.7379
1.05	0.9840	0.9954	1.0186	1.0162	0.9886	0.9354	0.8872	0.8222
1.10	1.0162	1.0280	1.0593	1.0990	1.1015	1.0617	1.0186	0.9572
1.15	1.0375	1.0520	1.0814	1.1376	1.1858	1.1722	1.1403	1.0864
1.20	1.0544	1.0691	1.0990	1.1588	1.2388	1.2647	1.2474	1.2050
1.30	1.0715	1.0914	1.1194	1.1776	1.2853	1.3868	1.4125	1.4061
1.40	1.0814	1.0990	1.1298	1.1858	1.2942	1.4488	1.5171	1.5524
1.50	1.0864	1.1041	1.1350	1.1858	1.2942	1.4689	1.5740	1.6520
1.60	1.0864	1.1041	1.1350	1.1858	1.2883	1.4689	1.5996	1.7140
1.70	1.0864	1.1041	1.1324	1.1803	1.2794	1.4622	1.6033	1.7458
1.80	1.0839	1.1015	1.1298	1.1749	1.2706	1.4488	1.5959	1.7620
1.90	1.0814	1.0990	1.1272	1.1695	1.2618	1.4355	1.5849	1.7620
2.00	1.0814	1.0965	1.1220	1.1641	1.2503	1.4191	1.5704	1.7539
2.20	1.0765	1.0914	1.1143	1.1535	1.2331	1.3900	1.5346	1.7219
2.40	1.0715	1.0864	1.1066	1.1429	1.2190	1.3614	1.4997	1.6866
2.60	1.0666	1.0814	1.1015	1.1350	1.2023	1.3397	1.4689	1.6482
2.80	1.0641	1.0765	1.0940	1.1272	1.1912	1.3183	1.4388	1.6144
3.00	1.0593	1.0715	1.0889	1.1194	1.1803	1.3002	1.4158	1.5813
3.50	1.0520	1.0617	1.0789	1.1041	1.1561	1.2618	1.3614	1.5101
4.00	1.0471	1.0544	1.0691	1.0914	1.1403	1.2303	1.3213	1.4555

Apéndice F

Tablas de vapor

F.1 INTERPOLACIÓN

Cuando se necesita obtener de una tabla valores asociados a condiciones que no son exactamente las listadas, es necesario interpolar. Si M, la cantidad deseada, es función de una única variable independiente X y es apropiada una interpolación lineal, como es el caso de las tablas para vapor saturado, existe una proporcionalidad directa entre las diferencias de M y de X. Cuando M, el valor en X, se encuentra entre los valores conocidos M_1 en X_1 y M_2 en X_2, entonces:

$$M = \left(\frac{X_2 - X}{X_2 - X_1}\right) M_1 + \left(\frac{X - X_1}{X_2 - X_1}\right) M_2 \tag{F.1}$$

Para el ejemplo, la entalpía del vapor saturado a 140.8°C se encuentra entre los siguientes valores, tomados de la tabla F.1:

t	H
$t_1 = 140°C$	$H_1 = 2733.1 \text{ kJ kg}^{-1}$
$t = 140.8°C$	$H = ?$
$t_2 = 142°C$	$H_2 = 2735.6 \text{ kJ kg}^{-1}$

Al sustituir los valores en la ecuación (F.1) con $M = H$ y $t = X$ resulta:

$$H = \frac{1.2}{2}(2733.1) + \frac{0.8}{2}(2735.6) = 2734.1 \text{ kJ kg}$$

Cuando M es función de dos variables independientes X y Y y la interpolación lineal es apropiada, como es el caso de las tablas para vapor sobrecalentado, se requiere una doble interpolación lineal. Los valores de M para los valores de las variables independientes X y Y adyacentes a los valores proporcionados se representan de la siguiente manera:

	X_1	X	X_2
Y_1	$M_{1,1}$		$M_{1,2}$
Y		$M = ?$	
Y_2	$M_{2,1}$		$M_{2,2}$

La doble interpolación lineal entre los valores proporcionados de M se representa por:

$$M = \left[\left(\frac{X_2 - X}{X_2 - X_1}\right) M_{1,1} + \left(\frac{X - X_1}{X_2 - X_1}\right) M_{1,2}\right] \frac{Y_2 - Y}{Y_2 - Y_1}$$

$$+ \left[\left(\frac{X_2 - X}{X_2 - X_1}\right) M_{2,1} + \left(\frac{X - X_1}{X_2 - X_1}\right) M_{2,2}\right] \frac{Y - Y_1}{Y_2 - Y_1} \qquad \text{(F.2)}$$

Ejemplo F.1

A partir de la información de la tabla de vapor, encuentre:

a) El volumen específico de vapor sobrecalentado a 816 kPa y 512°C.

b) La temperatura y la entropía específica de vapor sobrecalentado a P =2950 kPa y H =3150.6 kJ kg^{-1}.

Solución F.1

a) La siguiente tabla muestra los volúmenes específicos obtenidos de la tabla F.2 para vapor sobrecalentado en condiciones adyacentes a las especificadas:

P/kPa	$t = 500°C$	$t = 512°C$	$t = 550°C$
800	443.17		472.49
816		$V = ?$	
825	429.65		458.10

Sustituyendo los valores en la ecuación (F.2) con $M = V$, $X = t$ y $Y = P$ resulta:

$$V = \left[\frac{38}{50}(443.17) + \frac{12}{50}(472.49)\right]\frac{9}{25}$$

$$+ \left[\frac{38}{50}(429.65) + \frac{12}{50}(458.10)\right]\frac{16}{25} = 441.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

b) La siguiente tabla muestra información de entalpía obtenidos de la tabla F.2 para vapor sobrecalentado en condiciones adyacentes a las especificadas:

P/kPa	$t_1 = 350°C$	$t = ?$	$t_2 = 375°C$
2900	3119.7		3177.4
2950	H_{t_1}	$H = 3150.6$	H_{t_2}
3000	3117.5		3175.6

En este caso, no es conveniente el uso de la ecuación (F.2). Más bien, para $P = 2950$ kPa, se interpola linealmente entre $t_1 = 350°C$ para H_{t_1} y $t_2 = 375°C$ para H_{t_2} aplicando dos veces la ecuación (F.1), primero para t_1 y después para t_2, con $M = H$ y $X = P$:

$$H_{t_1} = \frac{50}{100}(3119.7) + \frac{50}{100}(3117.5) = 3118.6$$

$$H_{t_2} = \frac{50}{100}(3177.4) + \frac{50}{100}(3175.6) = 3176.5$$

Una tercera interpolación lineal entre estos valores con $M = t$ y $X = H$ en la ecuación (F.1) resulta en:

$$t = \frac{3176.5 - 3150.6}{3176.5 - 3118.6}(350) + \frac{3150.6 - 3118.6}{3176.5 - 3118.6}(375) = 363.82°C$$

Con esta temperatura, es posible elaborar la tabla de valores de entropía:

P/kPa	$t = 350°C$	$t = 363.82°C$	$t = 375°C$
2900	6.7654		6.8563
2950		$S = ?$	
3000	6.7471		6.8385

Al aplicar la ecuación (6.75) con $M = S$, $X = t$ y $Y = P$ resulta:

$$S = \left[\frac{11.18}{25}(6.7654) + \frac{13.82}{25}(6.8563)\right]\frac{50}{100} + \left[\frac{11.18}{25}(6.7471) + \frac{13.82}{25}(6.8385)\right]\frac{50}{100} = 6.8066 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TABLAS DE VAPOR **Página**

Todas las tablas han sido generadas por medio de programas de computadora[1] apoyados en " The 1976 International Formulation Committee Formulation for Industrial Use: A Formulation of the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance", tal y como está publicado en la *ASME Steam Tables*, 4a. ed., apéndice I, pp. 11-29, The Am. Soc. Mech. Engrs., Nueva York, 1979. Estas tablas sirvieron como estándar mundial durante 30 años, y son del todo adecuadas para propósitos de enseñanza. Sin embargo, han sido remplazadas por la "International Association for the Properties of Water and Steam for Industrial Use". Éstas y otras tablas las analizan A. H. Harvey y W. T. Parry, "Keep Your Steam Tables up to Date", *Chemical Engenieering Progress*, vol. 95, núm. 11, p. 45, nov., 1999.

[1] Se reconoce con agradecimiento la contribución del profesor Charles Muckenfuss, de Debra L. Sauke y de Eugene N. Dorsi, cuyos esfuerzos derivaron en los programas de computadora de los cuales provienen estas tablas.

Tablas F.1: Vapor saturado, unidades SI

V = VOLUMEN ESPECÍFICO $cm^3\ g^{-1}$
U = ENERGÍA INTERNA ESPECÍFICA $kJ\ kg^{-1}$
H = ENTALPÍA ESPECÍFICA $kJ\ kg^{-1}$
S = ENTROPÍA ESPECÍFICA $kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$

			VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t °C	T K	P kPa	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
0	273.15	0.611	1.000	206300.	206300.	-0.04	2375.7	2375.6	-0.04	2501.7	2501.6	0.0000	9.1578	9.1578
0.01	273.16	0.611	1.000	206200.	206200.	0.00	2375.6	2375.6	0.00	2501.6	2501.6	0.0000	9.1575	9.1575
1	274.15	0.657	1.000	192600.	192600.	4.17	2372.7	2376.9	4.17	2499.2	2503.4	0.0153	9.1158	9.1311
2	275.15	0.705	1.000	179900.	179900.	8.39	2369.9	2378.3	8.39	2496.8	2505.2	0.0306	9.0741	9.1047
3	276.15	0.757	1.000	168200.	168200.	12.60	2367.1	2379.7	12.60	2494.5	2507.1	0.0459	9.0326	9.0785
4	277.15	0.813	1.000	157300.	157300.	16.80	2364.3	2381.1	16.80	2492.1	2508.9	0.0611	8.9915	9.0526
5	278.15	0.872	1.000	147200.	147200.	21.01	2361.4	2382.4	21.01	2489.7	2510.7	0.0762	8.9507	9.0269
6	279.15	0.935	1.000	137800.	137800.	25.21	2358.6	2383.8	25.21	2487.4	2512.6	0.0913	8.9102	9.0014
7	280.15	1.001	1.000	129100.	129100.	29.41	2355.8	2385.2	29.41	2485.0	2514.4	0.1063	8.8699	8.9762
8	281.15	1.072	1.000	121000.	121000.	33.60	2353.0	2386.6	33.60	2482.6	2516.2	0.1213	8.8300	8.9513
9	282.15	1.147	1.000	113400.	113400.	37.80	2350.1	2387.9	37.80	2480.3	2518.1	0.1362	8.7903	8.9265
10	283.15	1.227	1.000	106400.	106400.	41.99	2347.3	2389.3	41.99	2477.9	2519.9	0.1510	8.7510	8.9020
11	284.15	1.312	1.000	99910.	99910.	46.18	2344.5	2390.7	46.19	2475.5	2521.7	0.1658	8.7119	8.8776
12	285.15	1.401	1.000	93830.	93840.	50.38	2341.7	2392.1	50.38	2473.2	2523.6	0.1805	8.6731	8.8536
13	286.15	1.497	1.001	88180.	88180.	54.56	2338.9	2393.4	54.57	2470.8	2525.4	0.1952	8.6345	8.8297
14	287.15	1.597	1.001	82900.	82900.	58.75	2336.1	2394.8	58.75	2468.5	2527.2	0.2098	8.5963	8.8060
15	288.15	1.704	1.001	77980.	77980.	62.94	2333.2	2396.2	62.94	2466.1	2529.1	0.2243	8.5582	8.7826
16	289.15	1.817	1.001	73380.	73380.	67.12	2330.4	2397.6	67.13	2463.8	2530.9	0.2388	8.5205	8.7593
17	290.15	1.936	1.001	69090.	69090.	71.31	2327.6	2398.9	71.31	2461.4	2532.7	0.2533	8.4830	8.7363
18	291.15	2.062	1.001	65090.	65090.	75.49	2324.8	2400.3	75.50	2459.0	2534.5	0.2677	8.4458	8.7135
19	292.15	2.196	1.002	61340.	61340.	79.68	2322.0	2401.7	79.68	2456.7	2536.4	0.2820	8.4088	8.6908
20	293.15	2.337	1.002	57840.	57840.	83.86	2319.2	2403.0	83.86	2454.3	2538.2	0.2963	8.3721	8.6684
21	294.15	2.485	1.002	54560.	54560.	88.04	2316.4	2404.4	88.04	2452.0	2540.0	0.3105	8.3356	8.6462
22	295.15	2.642	1.002	51490.	51490.	92.22	2313.6	2405.8	92.23	2449.6	2541.8	0.3247	8.2994	8.6241
23	296.15	2.808	1.002	48620.	48620.	96.40	2310.7	2407.1	96.41	2447.2	2543.6	0.3389	8.2634	8.6023
24	297.15	2.982	1.003	45920.	45930.	100.6	2307.9	2408.5	100.6	2444.9	2545.5	0.3530	8.2277	8.5806
25	298.15	3.166	1.003	43400.	43400.	104.8	2305.1	2409.9	104.8	2442.5	2547.3	0.3670	8.1922	8.5592
26	299.15	3.360	1.003	41030.	41030.	108.9	2302.3	2411.2	108.9	2440.2	2549.1	0.3810	8.1569	8.5379
27	300.15	3.564	1.003	38810.	38810.	113.1	2299.5	2412.6	113.1	2437.8	2550.9	0.3949	8.1218	8.5168
28	301.15	3.778	1.004	36730.	36730.	117.3	2296.7	2414.0	117.3	2435.4	2552.7	0.4088	8.0870	8.4959
29	302.15	4.004	1.004	34770.	34770.	121.5	2293.8	2415.3	121.5	2433.1	2554.5	0.4227	8.0524	8.4751

30	303.15	4.241	1.004	32930.	32930.	125.7	2291.0	2416.7	125.7	2430.7	2556.4	0.4365	8.0180	8.4546
31	304.15	4.491	1.005	31200.	31200.	129.8	2288.2	2418.0	129.8	2428.3	2558.2	0.4503	7.9839	8.4342
32	305.15	4.753	1.005	29570.	29570.	134.0	2285.4	2419.4	134.0	2425.9	2560.0	0.4640	7.9500	8.4140
33	306.15	5.029	1.005	28040.	28040.	138.2	2282.6	2420.8	138.2	2423.6	2561.8	0.4777	7.9163	8.3939
34	307.15	5.318	1.006	26600.	26600.	142.4	2279.7	2422.1	142.4	2421.2	2563.6	0.4913	7.8828	8.3740
35	308.15	5.622	1.006	25240.	25240.	146.6	2276.9	2423.5	146.6	2418.8	2565.4	0.5049	7.8495	8.3543
36	309.15	5.940	1.006	23970.	23970.	150.7	2274.1	2424.8	150.7	2416.4	2567.2	0.5184	7.8164	8.3348
37	310.15	6.274	1.007	22760.	22760.	154.9	2271.3	2426.2	154.9	2414.1	2569.0	0.5319	7.7835	8.3154
38	311.15	6.624	1.007	21630.	21630.	159.1	2268.4	2427.5	159.1	2411.7	2570.8	0.5453	7.7509	8.2962
39	312.15	6.991	1.007	20560.	20560.	163.3	2265.6	2428.9	163.3	2409.3	2572.6	0.5588	7.7184	8.2772
40	313.15	7.375	1.008	19550.	19550.	167.4	2262.8	2430.2	167.5	2406.9	2574.4	0.5721	7.6861	8.2583
41	314.15	7.777	1.008	18590.	18590.	171.6	2259.9	2431.6	171.6	2404.5	2576.2	0.5854	7.6541	8.2395
42	315.15	8.198	1.009	17690.	17690.	175.8	2257.1	2432.9	175.8	2402.1	2577.9	0.5987	7.6222	8.2209
43	316.15	8.639	1.009	16840.	16840.	180.0	2254.3	2434.2	180.0	2399.7	2579.7	0.6120	7.5905	8.2025
44	317.15	9.100	1.009	16040.	16040.	184.2	2251.4	2435.6	184.2	2397.3	2581.5	0.6252	7.5590	8.1842
45	318.15	9.582	1.010	15280.	15280.	188.3	2248.6	2436.9	188.4	2394.9	2583.3	0.6383	7.5277	8.1661
46	319.15	10.09	1.010	14560.	14560.	192.5	2245.7	2438.3	192.5	2392.5	2585.1	0.6514	7.4966	8.1481
47	320.15	10.61	1.011	13880.	13880.	196.7	2242.9	2439.6	196.7	2390.1	2586.9	0.6645	7.4657	8.1302
48	321.15	11.16	1.011	13230.	13230.	200.9	2240.0	2440.9	200.9	2387.7	2588.6	0.6776	7.4350	8.1125
49	322.15	11.74	1.012	12620.	12620.	205.1	2237.2	2442.3	205.1	2385.3	2590.4	0.6906	7.4044	8.0950
50	323.15	12.34	1.012	12040.	12050.	209.2	2234.3	2443.6	209.3	2382.9	2592.2	0.7035	7.3741	8.0776
51	324.15	12.96	1.013	11500.	11500.	213.4	2231.5	2444.9	213.4	2380.5	2593.9	0.7164	7.3439	8.0603
52	325.15	13.61	1.013	10980.	10980.	217.6	2228.6	2446.2	217.6	2378.1	2595.7	0.7293	7.3138	8.0432
53	326.15	14.29	1.014	10490.	10490.	221.8	2225.8	2447.6	221.8	2375.7	2597.5	0.7422	7.2840	8.0262
54	327.15	15.00	1.014	10020.	10020.	226.0	2222.9	2448.9	226.0	2373.2	2599.2	0.7550	7.2543	8.0093
55	328.15	15.74	1.015	9577.9	9578.9	230.2	2220.0	2450.2	230.2	2370.8	2601.0	0.7677	7.2248	7.9925
56	329.15	16.51	1.015	9157.7	9158.7	234.3	2217.2	2451.5	234.4	2368.4	2602.7	0.7804	7.1955	7.9759
57	330.15	17.31	1.016	8758.7	8759.8	238.5	2214.3	2452.8	238.5	2365.9	2604.5	0.7931	7.1663	7.9595
58	331.15	18.15	1.016	8379.8	8380.8	242.7	2211.4	2454.1	242.7	2363.5	2606.2	0.8058	7.1373	7.9431
59	332.15	19.02	1.017	8019.7	8020.8	246.9	2208.6	2455.4	246.9	2361.1	2608.0	0.8184	7.1085	7.9269
60	333.15	19.92	1.017	7677.5	7678.5	251.1	2205.7	2456.8	251.1	2358.6	2609.7	0.8310	7.0798	7.9108
61	334.15	20.86	1.018	7352.1	7353.2	255.3	2202.8	2458.1	255.3	2356.2	2611.4	0.8435	7.0513	7.8948
62	335.15	21.84	1.018	7042.7	7043.7	259.4	2199.9	2459.4	259.5	2353.7	2613.2	0.8560	7.0230	7.8790
63	336.15	22.86	1.019	6748.2	6749.3	263.6	2197.0	2460.7	263.6	2351.3	2614.9	0.8685	6.9948	7.8633
64	337.15	23.91	1.019	6468.0	6469.0	267.8	2194.1	2462.0	267.8	2348.8	2616.6	0.8809	6.9667	7.8477
65	338.15	25.01	1.020	6201.3	6202.3	272.0	2191.2	2463.2	272.0	2346.3	2618.4	0.8933	6.9388	7.8322
66	339.15	26.15	1.020	5947.2	5948.2	276.2	2188.3	2464.5	276.2	2343.9	2620.1	0.9057	6.9111	7.8168
67	340.15	27.33	1.021	5705.2	5706.2	280.4	2185.4	2465.8	280.4	2341.4	2621.8	0.9180	6.8835	7.8015
68	341.15	28.56	1.022	5474.6	5475.6	284.6	2182.5	2467.1	284.6	2338.9	2623.5	0.9303	6.8561	7.7864
69	342.15	29.84	1.022	5254.8	5255.8	288.8	2179.6	2468.4	288.8	2336.4	2625.2	0.9426	6.8288	7.7714
70	343.15	31.16	1.023	5045.2	5046.3	292.9	2176.7	2469.7	293.0	2334.0	2626.9	0.9548	6.8017	7.7565
71	344.15	32.53	1.023	4845.4	4846.4	297.1	2173.8	2470.9	297.2	2331.5	2628.6	0.9670	6.7747	7.7417
72	345.15	33.96	1.024	4654.7	4655.7	301.3	2170.9	2472.2	301.4	2329.0	2630.3	0.9792	6.7478	7.7270
73	346.15	35.43	1.025	4472.7	4473.7	305.5	2168.0	2473.5	305.5	2326.5	2632.0	0.9913	6.7211	7.7124
74	347.15	36.96	1.025	4299.0	4300.0	309.7	2165.1	2474.8	309.7	2324.0	2633.7	1.0034	6.6945	7.6979

Tablas F.1: Vapor saturado, unidades SI (*Continúa*)

			VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t °C	T K	P kPa	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
75	348.15	38.55	1.026	4133.1	4134.1	313.9	2162.1	2476.0	313.9	2321.5	2635.4	1.0154	6.6681	7.6835
76	349.15	40.19	1.027	3974.6	3975.7	318.1	2159.2	2477.3	318.1	2318.9	2637.1	1.0275	6.6418	7.6693
77	350.15	41.89	1.027	3823.3	3824.3	322.3	2156.3	2478.5	322.3	2316.4	2638.7	1.0395	6.6156	7.6551
78	351.15	43.65	1.028	3678.6	3679.6	326.5	2153.3	2479.8	326.5	2313.9	2640.4	1.0514	6.5896	7.6410
79	352.15	45.47	1.029	3540.3	3541.3	330.7	2150.4	2481.1	330.7	2311.4	2642.1	1.0634	6.5637	7.6271
80	353.15	47.36	1.029	3408.1	3409.1	334.9	2147.4	2482.3	334.9	2308.8	2643.8	1.0753	6.5380	7.6132
81	354.15	49.31	1.030	3281.6	3282.6	339.1	2144.5	2483.5	339.1	2306.3	2645.4	1.0871	6.5123	7.5995
82	355.15	51.33	1.031	3160.6	3161.6	343.3	2141.5	2484.8	343.3	2303.8	2647.1	1.0990	6.4868	7.5858
83	356.15	53.42	1.031	3044.8	3045.8	347.5	2138.6	2486.0	347.5	2301.2	2648.7	1.1108	6.4615	7.5722
84	357.15	55.57	1.032	2933.9	2935.0	351.7	2135.6	2487.3	351.7	2298.6	2650.4	1.1225	6.4362	7.5587
85	358.15	57.80	1.033	2827.8	2828.8	355.9	2132.6	2488.5	355.9	2296.1	2652.0	1.1343	6.4111	7.5454
86	359.15	60.11	1.033	2726.1	2727.2	360.1	2129.7	2489.7	360.1	2293.5	2653.6	1.1460	6.3861	7.5321
87	360.15	62.49	1.034	2628.8	2629.8	364.3	2126.7	2490.9	364.3	2290.9	2655.3	1.1577	6.3612	7.5189
88	361.15	64.95	1.035	2535.4	2536.5	368.5	2123.7	2492.2	368.5	2288.4	2656.9	1.1693	6.3365	7.5058
89	362.15	67.49	1.035	2446.0	2447.0	372.7	2120.7	2493.4	372.7	2285.8	2658.5	1.1809	6.3119	7.4928
90	363.15	70.11	1.036	2360.3	2361.3	376.9	2117.7	2494.6	376.9	2283.2	2660.1	1.1925	6.2873	7.4799
91	364.15	72.81	1.037	2278.0	2279.1	381.1	2114.7	2495.8	381.1	2280.6	2661.7	1.2041	6.2629	7.4670
92	365.15	75.61	1.038	2199.2	2200.2	385.3	2111.7	2497.0	385.4	2278.0	2663.4	1.2156	6.2387	7.4543
93	366.15	78.49	1.038	2123.5	2124.5	389.5	2108.7	2498.2	389.6	2275.4	2665.0	1.2271	6.2145	7.4416
94	367.15	81.46	1.039	2050.9	2051.9	393.7	2105.7	2499.4	393.8	2272.8	2666.6	1.2386	6.1905	7.4291
95	368.15	84.53	1.040	1981.2	1982.2	397.9	2102.7	2500.6	398.0	2270.2	2668.1	1.2501	6.1665	7.4166
96	369.15	87.69	1.041	1914.3	1915.3	402.1	2099.7	2501.8	402.2	2267.5	2669.7	1.2615	6.1427	7.4042
97	370.15	90.94	1.041	1850.0	1851.0	406.3	2096.6	2503.0	406.4	2264.9	2671.3	1.2729	6.1190	7.3919
98	371.15	94.30	1.042	1788.3	1789.3	410.5	2093.6	2504.1	410.6	2262.2	2672.9	1.2842	6.0954	7.3796
99	372.15	97.76	1.043	1729.0	1730.0	414.7	2090.6	2505.3	414.8	2259.6	2674.4	1.2956	6.0719	7.3675
100	373.15	101.33	1.044	1672.0	1673.0	419.0	2087.5	2506.5	419.1	2256.9	2676.0	1.3069	6.0485	7.3554
102	375.15	108.78	1.045	1564.5	1565.5	427.4	2081.4	2508.8	427.5	2251.6	2679.1	1.3294	6.0021	7.3315
104	377.15	116.68	1.047	1465.1	1466.2	435.8	2075.3	2511.1	435.9	2246.3	2682.2	1.3518	5.9560	7.3078
106	379.15	125.04	1.049	1373.1	1374.2	444.3	2069.2	2513.4	444.4	2240.9	2685.3	1.3742	5.9104	7.2845
108	381.15	133.90	1.050	1287.9	1288.9	452.7	2063.0	2515.7	452.9	2235.4	2688.3	1.3964	5.8651	7.2615
110	383.15	143.27	1.052	1208.9	1209.9	461.2	2056.8	2518.0	461.3	2230.0	2691.3	1.4185	5.8203	7.2388
112	385.15	153.16	1.054	1135.6	1136.6	469.6	2050.6	2520.2	469.8	2224.5	2694.3	1.4405	5.7758	7.2164
114	387.15	163.62	1.055	1067.5	1068.5	478.1	2044.3	2522.4	478.3	2219.0	2697.2	1.4624	5.7318	7.1942
116	389.15	174.65	1.057	1004.2	1005.2	486.6	2038.1	2524.6	486.7	2213.4	2700.2	1.4842	5.6881	7.1723
118	391.15	186.28	1.059	945.3	946.3	495.0	2031.8	2526.8	495.2	2207.9	2703.1	1.5060	5.6447	7.1507
120	393.15	198.54	1.061	890.5	891.5	503.5	2025.4	2529.0	503.7	2202.2	2706.0	1.5276	5.6017	7.1293
122	395.15	211.45	1.062	839.4	840.5	512.0	2019.1	2531.1	512.2	2196.6	2708.8	1.5491	5.5590	7.1082
124	397.15	225.04	1.064	791.8	792.8	520.5	2012.7	2533.2	520.7	2190.9	2711.6	1.5706	5.5167	7.0873
126	399.15	239.33	1.066	747.3	748.4	529.0	2006.3	2535.3	529.2	2185.2	2714.4	1.5919	5.4747	7.0666
128	401.15	254.35	1.068	705.8	706.9	537.5	1999.9	2537.4	537.8	2179.4	2717.2	1.6132	5.4330	7.0462

130	403.15	270.13	1.070	667.1	668.1	546.0	1993.4	2539.4	546.3	2173.6	2719.9	1.6344	5.3917	7.0261
132	405.15	286.70	1.072	630.8	631.9	554.5	1986.9	2541.4	554.8	2167.8	2722.6	1.6555	5.3507	7.0061
134	407.15	304.07	1.074	596.9	598.0	563.1	1980.4	2543.4	563.4	2161.9	2725.3	1.6765	5.3099	6.9864
136	409.15	322.29	1.076	565.1	566.2	571.6	1973.8	2545.4	572.0	2155.9	2727.9	1.6974	5.2695	6.9669
138	411.15	341.38	1.078	535.3	536.4	580.2	1967.2	2547.4	580.5	2150.0	2730.5	1.7182	5.2293	6.9475
140	413.15	361.38	1.080	507.4	508.5	588.7	1960.6	2549.3	589.1	2144.0	2733.1	1.7390	5.1894	6.9284
142	415.15	382.31	1.082	481.2	482.3	597.3	1953.9	2551.2	597.7	2137.9	2735.6	1.7597	5.1499	6.9095
144	417.15	404.20	1.084	456.6	457.7	605.9	1947.2	2553.1	606.3	2131.8	2738.1	1.7803	5.1105	6.8908
146	419.15	427.09	1.086	433.5	434.6	614.4	1940.5	2554.9	614.9	2125.7	2740.6	1.8008	5.0715	6.8723
148	421.15	451.01	1.089	411.8	412.9	623.0	1933.7	2556.8	623.5	2119.5	2743.0	1.8213	5.0327	6.8539
150	423.15	476.00	1.091	391.4	392.4	631.6	1926.9	2558.6	632.1	2113.2	2745.4	1.8416	4.9941	6.8358
152	425.15	502.08	1.093	372.1	373.2	640.2	1920.1	2560.3	640.8	2106.9	2747.7	1.8619	4.9558	6.8178
154	427.15	529.29	1.095	354.0	355.1	648.9	1913.2	2562.1	649.4	2100.6	2750.0	1.8822	4.9178	6.8000
156	429.15	557.67	1.098	336.9	338.0	657.5	1906.3	2563.8	658.1	2094.2	2752.3	1.9023	4.8800	6.7823
158	431.15	587.25	1.100	320.8	321.9	666.1	1899.3	2565.5	666.8	2087.7	2754.5	1.9224	4.8424	6.7648
160	433.15	618.06	1.102	305.7	306.8	674.8	1892.3	2567.1	675.5	2081.3	2756.7	1.9425	4.8050	6.7475
162	435.15	650.16	1.105	291.3	292.4	683.5	1885.3	2568.8	684.2	2074.7	2758.9	1.9624	4.7679	6.7303
164	437.15	683.56	1.107	277.8	278.9	692.1	1878.2	2570.4	692.9	2068.1	2761.0	1.9823	4.7309	6.7133
166	439.15	718.31	1.109	265.0	266.1	700.8	1871.1	2571.9	701.6	2061.4	2763.1	2.0022	4.6942	6.6964
168	441.15	754.45	1.112	252.9	254.0	709.5	1863.9	2573.4	710.4	2054.7	2765.1	2.0219	4.6577	6.6796
170	443.15	792.02	1.114	241.4	242.6	718.2	1856.7	2574.9	719.1	2047.9	2767.1	2.0416	4.6214	6.6630
172	445.15	831.06	1.117	230.6	231.7	727.0	1849.5	2576.4	727.9	2041.1	2769.0	2.0613	4.5853	6.6465
174	447.15	871.60	1.120	220.3	221.5	735.7	1842.2	2577.8	736.7	2034.2	2770.9	2.0809	4.5493	6.6302
176	449.15	913.68	1.122	210.6	211.7	744.4	1834.8	2579.3	745.5	2027.3	2772.7	2.1004	4.5136	6.6140
178	451.15	957.36	1.125	201.4	202.5	753.2	1827.4	2580.6	754.3	2020.2	2774.5	2.1199	4.4780	6.5979
180	453.15	1002.7	1.128	192.7	193.8	762.0	1820.0	2581.9	763.1	2013.1	2776.3	2.1393	4.4426	6.5819
182	455.15	1049.6	1.130	184.4	185.5	770.8	1812.5	2583.2	772.0	2006.0	2778.0	2.1587	4.4074	6.5660
184	457.15	1098.3	1.133	176.5	177.6	779.6	1804.9	2584.5	780.8	1998.8	2779.6	2.1780	4.3723	6.5503
186	459.15	1148.8	1.136	169.0	170.2	788.4	1797.3	2585.7	789.7	1991.5	2781.2	2.1972	4.3374	6.5346
188	461.15	1201.0	1.139	161.9	163.1	797.2	1789.7	2586.9	798.6	1984.2	2782.8	2.2164	4.3026	6.5191
190	463.15	1255.1	1.142	155.2	156.3	806.1	1782.0	2588.1	807.5	1976.7	2784.3	2.2356	4.2680	6.5036
192	465.15	1311.1	1.144	148.8	149.9	814.9	1774.2	2589.2	816.5	1969.3	2785.7	2.2547	4.2336	6.4883
194	467.15	1369.0	1.147	142.6	143.8	823.8	1766.4	2590.2	825.4	1961.7	2787.1	2.2738	4.1993	6.4730
196	469.15	1428.9	1.150	136.8	138.0	832.7	1758.6	2591.3	834.4	1954.1	2788.4	2.2928	4.1651	6.4578
198	471.15	1490.9	1.153	131.3	132.4	841.6	1750.6	2592.3	843.4	1946.4	2789.7	2.3117	4.1310	6.4428
200	473.15	1554.9	1.156	126.0	127.2	850.6	1742.6	2593.2	852.4	1938.6	2790.9	2.3307	4.0971	6.4278
202	475.15	1621.0	1.160	121.0	122.1	859.5	1734.6	2594.1	861.4	1930.7	2792.1	2.3495	4.0633	6.4128
204	477.15	1689.3	1.163	116.2	117.3	868.5	1726.5	2595.0	870.5	1922.8	2793.2	2.3684	4.0296	6.3980
206	479.15	1759.8	1.166	111.6	112.8	877.5	1718.3	2595.8	879.5	1914.7	2794.3	2.3872	3.9961	6.3832
208	481.15	1832.6	1.169	107.2	108.4	886.5	1710.1	2596.6	888.6	1906.6	2795.3	2.4059	3.9626	6.3686
210	483.15	1907.7	1.173	103.1	104.2	895.5	1701.8	2597.3	897.7	1898.5	2796.2	2.4247	3.9293	6.3539
212	485.15	1985.2	1.176	99.09	100.26	904.5	1693.5	2598.0	906.9	1890.2	2797.1	2.4434	3.8960	6.3394
214	487.15	2065.1	1.179	95.28	96.46	913.6	1685.1	2598.7	916.0	1881.8	2797.9	2.4620	3.8629	6.3249
216	489.15	2147.5	1.183	91.65	92.83	922.7	1676.6	2599.3	925.2	1873.4	2798.6	2.4806	3.8298	6.3104
218	491.15	2232.4	1.186	88.17	89.36	931.8	1668.0	2599.8	934.4	1864.9	2799.3	2.4992	3.7968	6.2960

Tablas F.1: Vapor saturado, unidades SI (*Continúa*)

			VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t °C	T K	P kPa	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
220	493.15	2319.8	1.190	84.85	86.04	940.9	1659.4	2600.3	943.7	1856.2	2799.9	2.5178	3.7639	6.2817
222	495.15	2409.9	1.194	81.67	82.86	950.1	1650.7	2600.8	952.9	1847.5	2800.5	2.5363	3.7311	6.2674
224	497.15	2502.7	1.197	78.62	79.82	959.2	1642.0	2601.2	962.2	1838.7	2800.9	2.5548	3.6984	6.2532
226	499.15	2598.2	1.201	75.71	76.91	968.4	1633.1	2601.5	971.5	1829.8	2801.4	2.5733	3.6657	6.2390
228	501.15	2696.5	1.205	72.92	74.12	977.6	1624.2	2601.8	980.9	1820.8	2801.7	2.5917	3.6331	6.2249
230	503.15	2797.6	1.209	70.24	71.45	986.9	1615.2	2602.1	990.3	1811.7	2802.0	2.6102	3.6006	6.2107
232	505.15	2901.6	1.213	67.68	68.89	996.2	1606.1	2602.3	999.7	1802.5	2802.2	2.6286	3.5681	6.1967
234	507.15	3008.6	1.217	65.22	66.43	1005.4	1597.0	2602.4	1009.1	1793.2	2802.3	2.6470	3.5356	6.1826
236	509.15	3118.6	1.221	62.86	64.08	1014.8	1587.7	2602.5	1018.6	1783.8	2802.3	2.6653	3.5033	6.1686
238	511.15	3231.7	1.225	60.60	61.82	1024.1	1578.4	2602.5	1028.1	1774.2	2802.3	2.6837	3.4709	6.1546
240	513.15	3347.8	1.229	58.43	59.65	1033.5	1569.0	2602.5	1037.6	1764.6	2802.2	2.7020	3.4386	6.1406
242	515.15	3467.2	1.233	56.34	57.57	1042.9	1559.5	2602.4	1047.2	1754.9	2802.0	2.7203	3.4063	6.1266
244	517.15	3589.8	1.238	54.34	55.58	1052.3	1549.9	2602.2	1056.8	1745.0	2801.8	2.7386	3.3740	6.1127
246	519.15	3715.7	1.242	52.41	53.66	1061.8	1540.2	2602.0	1066.4	1735.0	2801.4	2.7569	3.3418	6.0987
248	521.15	3844.9	1.247	50.56	51.81	1071.3	1530.5	2601.8	1076.1	1724.9	2801.0	2.7752	3.3096	6.0848
250	523.15	3977.6	1.251	48.79	50.04	1080.8	1520.6	2601.4	1085.8	1714.7	2800.4	2.7935	3.2773	6.0708
252	525.15	4113.7	1.256	47.08	48.33	1090.4	1510.6	2601.0	1095.5	1704.3	2799.8	2.8118	3.2451	6.0569
254	527.15	4253.4	1.261	45.43	46.69	1100.0	1500.5	2600.5	1105.3	1693.8	2799.1	2.8300	3.2129	6.0429
256	529.15	4396.7	1.266	43.85	45.11	1109.6	1490.4	2600.0	1115.2	1683.2	2798.3	2.8483	3.1807	6.0290
258	531.15	4543.7	1.271	42.33	43.60	1119.3	1480.1	2599.3	1125.0	1672.4	2797.4	2.8666	3.1484	6.0150
260	533.15	4694.3	1.276	40.86	42.13	1129.0	1469.7	2598.6	1134.9	1661.5	2796.4	2.8848	3.1161	6.0010
262	535.15	4848.8	1.281	39.44	40.73	1138.7	1459.2	2597.8	1144.9	1650.4	2795.3	2.9031	3.0838	5.9869
264	537.15	5007.1	1.286	38.08	39.37	1148.5	1448.5	2597.0	1154.9	1639.2	2794.1	2.9214	3.0515	5.9729
266	539.15	5169.3	1.291	36.77	38.06	1158.3	1437.8	2596.1	1165.0	1627.8	2792.8	2.9397	3.0191	5.9588
268	541.15	5335.5	1.297	35.51	36.80	1168.2	1426.9	2595.0	1175.1	1616.3	2791.4	2.9580	2.9866	5.9446
270	543.15	5505.8	1.303	34.29	35.59	1178.1	1415.9	2593.9	1185.2	1604.6	2789.9	2.9763	2.9541	5.9304
272	545.15	5680.2	1.308	33.11	34.42	1188.0	1404.7	2592.7	1195.4	1592.8	2788.2	2.9947	2.9215	5.9162
274	547.15	5858.7	1.314	31.97	33.29	1198.0	1393.4	2591.4	1205.7	1580.8	2786.5	3.0131	2.8889	5.9019
276	549.15	6041.5	1.320	30.88	32.20	1208.0	1382.0	2590.1	1216.0	1568.5	2784.6	3.0314	2.8561	5.8876
278	551.15	6228.7	1.326	29.82	31.14	1218.1	1370.4	2588.6	1226.4	1556.2	2782.6	3.0499	2.8233	5.8731
280	553.15	6420.2	1.332	28.79	30.13	1228.3	1358.7	2587.0	1236.8	1543.6	2780.4	3.0683	2.7903	5.8586
282	555.15	6616.1	1.339	27.81	29.14	1238.5	1346.8	2585.3	1247.3	1530.8	2778.1	3.0868	2.7573	5.8440
284	557.15	6816.6	1.345	26.85	28.20	1248.7	1334.8	2583.5	1257.9	1517.8	2775.7	3.1053	2.7241	5.8294
286	559.15	7021.8	1.352	25.93	27.28	1259.0	1322.6	2581.6	1268.5	1504.6	2773.2	3.1238	2.6908	5.8146
288	561.15	7231.5	1.359	25.03	26.39	1269.4	1310.2	2579.6	1279.2	1491.2	2770.5	3.1424	2.6573	5.7997
290	563.15	7446.1	1.366	24.17	25.54	1279.8	1297.7	2577.5	1290.0	1477.6	2767.6	3.1611	2.6237	5.7848
292	565.15	7665.4	1.373	23.33	24.71	1290.3	1284.9	2575.3	1300.9	1463.8	2764.6	3.1798	2.5899	5.7697
294	567.15	7889.7	1.381	22.52	23.90	1300.9	1272.0	2572.9	1311.8	1449.7	2761.5	3.1985	2.5560	5.7545
296	569.15	8118.9	1.388	21.74	23.13	1311.5	1258.9	2570.4	1322.8	1435.4	2758.2	3.2173	2.5218	5.7392
298	571.15	8353.2	1.396	20.98	22.38	1322.2	1245.6	2567.8	1333.9	1420.8	2754.7	3.2362	2.4875	5.7237

300	573.15	8592.7	1.404	20.24	21.65	1333.0	1232.0	2565.0	1345.1	1406.0	2751.0	3.2552	2.4529	5.7081
302	575.15	8837.4	1.412	19.53	20.94	1343.8	1218.3	2562.1	1356.3	1390.9	2747.2	3.2742	2.4182	5.6924
304	577.15	9087.3	1.421	18.84	20.26	1354.8	1204.3	2559.1	1367.7	1375.5	2743.2	3.2933	2.3832	5.6765
306	579.15	9342.7	1.430	18.17	19.60	1365.8	1190.1	2555.9	1379.1	1359.8	2739.0	3.3125	2.3479	5.6604
308	581.15	9603.6	1.439	17.52	18.96	1376.9	1175.6	2552.5	1390.7	1343.9	2734.6	3.3318	2.3124	5.6442
310	583.15	9870.0	1.448	16.89	18.33	1388.1	1161.0	2549.1	1402.4	1327.6	2730.0	3.3512	2.2766	5.6278
312	585.15	10142.1	1.458	16.27	17.73	1399.4	1146.0	2545.4	1414.2	1311.0	2725.2	3.3707	2.2404	5.6111
314	587.15	10420.0	1.468	15.68	17.14	1410.8	1130.8	2541.6	1426.1	1294.1	2720.2	3.3903	2.2040	5.5943
316	589.15	10703.	1.478	15.09	16.57	1422.3	1115.2	2537.5	1438.1	1276.8	2714.9	3.4101	2.1672	5.5772
318	591.15	10993.4	1.488	14.53	16.02	1433.9	1099.4	2533.3	1450.3	1259.1	2709.4	3.4300	2.1300	5.5599
320	593.15	11289.1	1.500	13.98	15.48	1445.7	1083.2	2528.9	1462.6	1241.1	2703.7	3.4500	2.0923	5.5423
322	595.15	11591.0	1.511	13.44	14.96	1457.5	1066.7	2524.3	1475.1	1222.6	2697.6	3.4702	2.0542	5.5244
324	597.15	11899.2	1.523	12.92	14.45	1469.5	1049.9	2519.4	1487.7	1203.6	2691.3	3.4906	2.0156	5.5062
326	599.15	12213.7	1.535	12.41	13.95	1481.7	1032.6	2514.3	1500.4	1184.2	2684.6	3.5111	1.9764	5.4876
328	601.15	12534.8	1.548	11.91	13.46	1494.0	1014.8	2508.8	1513.4	1164.2	2677.6	3.5319	1.9367	5.4685
330	603.15	12862.5	1.561	11.43	12.99	1506.4	996.7	2503.1	1526.5	1143.6	2670.2	3.5528	1.8962	5.4490
332	605.15	13197.0	1.575	10.95	12.53	1519.1	978.0	2497.0	1539.9	1122.5	2662.3	3.5740	1.8550	5.4290
334	607.15	13538.3	1.590	10.49	12.08	1531.9	958.7	2490.6	1553.4	1100.7	2654.1	3.5955	1.8129	5.4084
336	609.15	13886.7	1.606	10.03	11.63	1544.9	938.9	2483.7	1567.2	1078.1	2645.3	3.6172	1.7700	5.3872
338	611.15	14242.3	1.622	9.58	11.20	1558.1	918.4	2476.4	1581.2	1054.8	2636.0	3.6392	1.7261	5.3653
340	613.15	14605.2	1.639	9.14	10.78	1571.5	897.2	2468.7	1595.5	1030.7	2626.2	3.6616	1.6811	5.3427
342	615.15	14975.5	1.657	8.71	10.37	1585.2	875.2	2460.5	1610.0	1005.7	2615.7	3.6844	1.6350	5.3194
344	617.15	15353.5	1.676	8.286	9.962	1599.2	852.5	2451.7	1624.9	979.7	2604.7	3.7075	1.5877	5.2952
346	619.15	15739.3	1.696	7.870	9.566	1613.5	828.9	2442.4	1640.2	952.8	2593.0	3.7311	1.5391	5.2702
348	621.15	16133.1	1.718	7.461	9.178	1628.1	804.5	2432.6	1655.8	924.8	2580.7	3.7553	1.4891	5.2444
350	623.15	16535.1	1.741	7.058	8.799	1643.0	779.2	2422.2	1671.8	895.9	2567.7	3.7801	1.4375	5.2177
352	625.15	16945.5	1.766	6.654	8.420	1659.4	751.5	2410.8	1689.3	864.2	2553.5	3.8071	1.3822	5.1893
354	627.15	17364.4	1.794	6.252	8.045	1676.3	722.4	2398.7	1707.5	830.9	2538.4	3.8349	1.3247	5.1596
356	629.15	17792.2	1.824	5.850	7.674	1693.4	692.2	2385.6	1725.9	796.2	2522.1	3.8629	1.2654	5.1283
358	631.15	18229.0	1.858	5.448	7.306	1710.8	660.5	2371.4	1744.7	759.9	2504.6	3.8915	1.2037	5.0953
360	633.15	18675.1	1.896	5.044	6.940	1728.8	627.1	2355.8	1764.2	721.3	2485.4	3.9210	1.1390	5.0600
361	634.15	18901.7	1.917	4.840	6.757	1738.0	609.5	2347.5	1774.2	701.0	2475.2	3.9362	1.1052	5.0414
362	635.15	19130.7	1.939	4.634	6.573	1747.5	591.2	2338.7	1784.6	679.8	2464.4	3.9518	1.0702	5.0220
363	636.15	19362.1	1.963	4.425	6.388	1757.3	572.1	2329.3	1795.3	657.8	2453.0	3.9679	1.0338	5.0017
364	637.15	19596.1	1.988	4.213	6.201	1767.4	552.0	2319.4	1806.4	634.6	2440.9	3.9846	0.9958	4.9804
365	638.15	19832.6	2.016	3.996	6.012	1778.0	530.8	2308.8	1818.0	610.0	2428.0	4.0021	0.9558	4.9579
366	639.15	20071.6	2.046	3.772	5.819	1789.1	508.2	2297.3	1830.2	583.9	2414.1	4.0205	0.9134	4.9339
367	640.15	20313.2	2.080	3.540	5.621	1801.0	483.8	2284.8	1843.2	555.7	2399.0	4.0401	0.8680	4.9081
368	641.15	20557.5	2.118	3.298	5.416	1813.8	457.3	2271.1	1857.3	525.1	2382.4	4.0613	0.8189	4.8801
369	642.15	20804.4	2.162	3.039	5.201	1827.8	427.9	2255.7	1872.8	491.1	2363.9	4.0846	0.7647	4.8492
370	643.15	21054.0	2.214	2.759	4.973	1843.6	394.5	2238.1	1890.2	452.6	2342.8	4.1108	0.7036	4.8144
371	644.15	21306.4	2.278	2.446	4.723	1862.0	355.3	2217.3	1910.5	407.4	2317.9	4.1414	0.6324	4.7738
372	645.15	21561.6	2.364	2.075	4.439	1884.6	306.6	2191.2	1935.6	351.4	2287.0	4.1794	0.5446	4.7240
373	646.15	21819.7	2.496	1.588	4.084	1916.0	238.9	2154.9	1970.5	273.5	2244.0	4.2325	0.4233	4.6559
374	647.15	22080.5	2.843	0.623	3.466	1983.9	95.7	2079.7	2046.7	109.5	2156.2	4.3493	0.1692	4.5185
374.15	647.30	22120.0	3.170	0.000	3.170	2037.3	0.0	2037.3	2107.4	0.0	2107.4	4.4429	0.0000	4.4429

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI

TEMPERATURA: t °C
(TEMPERATURA: T kelvin)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	75 (348.15)	100 (373.15)	125 (398.15)	150 (423.15)	175 (448.15)	200 (473.15)	225 (498.15)	250 (523.15)
1 (6.98)	V	1.000	129200.	160640.	172180.	183720.	195270.	206810.	218350.	229890.	241430.
	U	29.334	2385.2	2480.8	2516.4	2552.3	2588.5	2624.9	2661.7	2698.8	2736.3
	H	29.335	2514.4	2641.5	2688.6	2736.0	2783.7	2831.7	2880.1	2928.7	2977.7
	S	0.1060	8.9767	9.3828	9.5136	9.6365	9.7527	9.8629	9.9679	10.0681	10.1641
10 (45.83)	V	1.010	14670.	16030.	17190.	18350.	19510.	20660.	21820.	22980.	24130.
	U	191.822	2438.0	2479.7	2515.6	2551.6	2588.0	2624.5	2661.4	2698.6	2736.1
	H	191.832	2584.8	2640.0	2687.5	2735.2	2783.1	2831.2	2879.6	2928.4	2977.4
	S	0.6493	8.1511	8.3168	8.4486	8.5722	8.6888	8.7994	8.9045	9.0049	9.1010
20 (60.09)	V	1.017	7649.8	8000.0	8584.7	9167.1	9748.0	10320.	10900.	11480.	12060.
	U	251.432	2456.9	2478.4	2514.6	2550.9	2587.4	2624.1	2661.0	2698.3	2735.8
	H	251.453	2609.9	2638.4	2686.3	2734.2	2782.3	2830.6	2879.2	2928.0	2977.1
	S	0.8321	7.9094	7.9933	8.1261	8.2504	8.3676	8.4785	8.5839	8.6844	8.7806
30 (69.12)	V	1.022	5229.3	5322.0	5714.4	6104.6	6493.2	6880.8	7267.5	7653.8	8039.7
	U	289.271	2468.6	2477.1	2513.6	2550.2	2586.8	2623.6	2660.7	2698.0	2735.6
	H	289.302	2625.4	2636.8	2685.1	2733.3	2781.6	2830.0	2878.7	2927.6	2976.8
	S	0.9441	7.7695	7.8024	7.9363	8.0614	8.1791	8.2903	8.3960	8.4967	8.5930
40 (75.89)	V	1.027	3993.4	....	4279.2	4573.3	4865.8	5157.2	5447.8	5738.0	6027.7
	U	317.609	2477.1	....	2512.6	2549.4	2586.2	2623.2	2660.3	2697.7	2735.4
	H	317.650	2636.9	....	2683.8	2732.3	2780.9	2829.5	2878.2	2927.2	2976.5
	S	1.0261	7.6709	....	7.8009	7.9268	8.0450	8.1566	8.2624	8.3633	8.4598
50 (81.35)	V	1.030	3240.2	....	3418.1	3654.5	3889.3	4123.0	4356.0	4588.5	4820.5
	U	340.513	2484.0	....	2511.7	2548.6	2585.6	2622.7	2659.9	2697.4	2735.1
	H	340.564	2646.0	....	2682.6	2731.4	2780.1	2828.9	2877.7	2926.8	2976.1
	S	1.0912	7.5947	....	7.6953	7.8219	7.9406	8.0526	8.1587	8.2598	8.3564
75 (91.79)	V	1.037	2216.9	....	2269.8	2429.4	2587.3	2744.2	2900.2	3055.8	3210.9
	U	384.374	2496.7	....	2509.2	2546.7	2584.2	2621.6	2659.0	2696.7	2734.5
	H	384.451	2663.0	....	2679.4	2728.9	2778.2	2827.4	2876.6	2925.8	2975.3
	S	1.2131	7.4570	....	7.5014	7.6300	7.7500	7.8629	7.9697	8.0712	8.1681
100 (99.63)	V	1.043	1693.7	....	1695.5	1816.7	1936.3	2054.7	2172.3	2289.4	2406.1
	U	417.406	2506.1	....	2506.6	2544.8	2582.7	2620.4	2658.1	2695.9	2733.9
	H	417.511	2675.4	....	2676.2	2726.5	2776.3	2825.9	2875.4	2924.9	2974.5
	S	1.3027	7.3598	....	7.3618	7.4923	7.6137	7.7275	7.8349	7.9369	8.0342

P (t sat)		Sat. liq.	Sat. vap.									
101.325 (100.00)	V	1.044	1673.0	....	1673.0	1792.7	1910.7	2027.7	2143.8	2259.3	2374.5
	U	418.959	2506.5	....	2506.5	2544.7	2582.6	2620.4	2658.1	2695.9	2733.9
	H	419.064	2676.0	....	2676.0	2726.4	2776.2	2825.8	2875.3	2924.8	2974.5
	S	1.3069	7.3554	....	7.3554	7.4860	7.6075	7.7213	7.8288	7.9308	8.0280
125 (105.99)	V	1.049	1374.6	....	....	1449.1	1545.6	1641.0	1735.6	1829.6	1923.2
	U	444.224	2513.4	....	....	2542.9	2581.2	2619.3	2657.2	2695.2	2733.3
	H	444.356	2685.2	....	....	2724.0	2774.4	2824.4	2874.2	2923.9	2973.7
	S	1.3740	7.2847	....	....	7.3844	7.5072	7.6219	7.7300	7.8324	7.9300
150 (111.37)	V	1.053	1159.0	....	....	1204.0	1285.2	1365.2	1444.4	1523.0	1601.3
	U	466.968	2519.5	....	....	2540.9	2579.7	2618.1	2656.3	2694.4	2732.7
	H	467.126	2693.4	....	....	2721.5	2772.5	2822.9	2872.9	2922.9	2972.9
	S	1.4336	7.2234	....	....	7.2953	7.4194	7.5352	7.6439	7.7468	7.8447
175 (116.06)	V	1.057	1003.34	....	....	1028.8	1099.1	1168.2	1236.4	1304.1	1371.3
	U	486.815	2524.7	....	....	2538.9	2578.2	2616.9	2655.3	2693.7	2732.1
	H	487.000	2700.3	....	....	2719.0	2770.5	2821.3	2871.7	2921.9	2972.0
	S	1.4849	7.1716	....	....	7.2191	7.3447	7.4614	7.5708	7.6741	7.7724
200 (120.23)	V	1.061	885.44	....	....	897.47	959.54	1020.4	1080.4	1139.8	1198.9
	U	504.489	2529.2	....	....	2536.9	2576.6	2615.7	2654.4	2692.9	2731.4
	H	504.701	2706.3	....	....	2716.4	2768.5	2819.8	2870.5	2920.9	2971.2
	S	1.5301	7.1268	....	....	7.1523	7.2794	7.3971	7.5072	7.6110	7.7096
225 (123.99)	V	1.064	792.97	....	....	795.25	850.97	905.44	959.06	1012.1	1064.7
	U	520.465	2533.2	....	....	2534.8	2575.1	2614.5	2653.5	2692.2	2730.8
	H	520.705	2711.6	....	....	2713.8	2766.5	2818.2	2869.3	2919.9	2970.4
	S	1.5705	7.0873	....	....	7.0928	7.2213	7.3400	7.4508	7.5551	7.6540
250 (127.43)	V	1.068	718.44	....	....	....	764.09	813.47	861.98	909.91	957.41
	U	535.077	2536.8	....	....	....	2573.5	2613.3	2652.5	2691.4	2730.2
	H	535.343	2716.4	....	....	....	2764.5	2816.7	2868.0	2918.9	2969.6
	S	1.6071	7.0520	....	....	....	7.1689	7.2886	7.4001	7.5050	7.6042
275 (130.60)	V	1.071	657.04	....	....	....	693.00	738.21	782.55	826.29	869.61
	U	548.564	2540.0	....	....	....	2571.9	2612.1	2651.6	2690.7	2729.6
	H	548.858	2720.7	....	....	....	2762.5	2815.1	2866.8	2917.9	2968.7
	S	1.6407	7.0201	....	....	....	7.1211	7.2419	7.3541	7.4594	7.5590
300 (133.54)	V	1.073	605.56	....	....	....	633.74	675.49	716.35	756.60	796.44
	U	561.107	2543.0	....	....	....	2570.3	2610.8	2650.6	2689.9	2729.0
	H	561.429	2724.7	....	....	....	2760.4	2813.5	2865.5	2916.9	2967.9
	S	1.6716	6.9909	....	....	....	7.0771	7.1990	7.3119	7.4177	7.5176

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	300 (573.15)	350 (623.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
1 (6.98)	V	1.000	129200.	264500.	287580.	310660.	333730.	356810.	379880.	402960.	426040.
	U	29.334	2385.2	2812.3	2889.9	2969.1	3049.9	3132.4	3216.7	3302.6	3390.3
	H	29.335	2514.4	3076.8	3177.5	3279.7	3383.6	3489.2	3596.5	3705.6	3816.4
	S	0.1060	8.9767	10.3450	10.5133	10.6711	10.8200	10.9612	11.0957	11.2243	11.3476
10 (45.83)	V	1.010	14670.	26440.	28750.	31060.	33370.	35670.	37980.	40290.	42600.
	U	191.822	2438.0	2812.2	2889.8	2969.0	3049.8	3132.3	3216.6	3302.6	3390.3
	H	191.832	2584.8	3076.6	3177.3	3279.6	3383.5	3489.1	3596.5	3705.5	3816.3
	S	0.6493	8.1511	9.2820	9.4504	9.6083	9.7572	9.8984	10.0329	10.1616	10.2849
20 (60.09)	V	1.017	7649.8	13210.	14370.	15520.	16680.	17830.	18990.	20140.	21300.
	U	251.432	2456.9	2812.0	2889.6	2968.9	3049.7	3132.3	3216.5	3302.5	3390.2
	H	251.453	2609.9	3076.4	3177.1	3279.4	3383.4	3489.0	3596.4	3705.4	3816.2
	S	0.8321	7.9094	8.9618	9.1303	9.2882	9.4372	9.5784	9.7130	9.8416	9.9650
30 (69.12)	V	1.022	5229.3	8810.8	9581.2	10350.	11120.	11890.	12660.	13430.	14190.
	U	289.271	2468.6	2811.8	2889.5	2968.7	3049.6	3132.2	3216.5	3302.5	3390.2
	H	289.302	2625.4	3076.1	3176.9	3279.3	3383.3	3488.9	3596.3	3705.4	3816.2
	S	0.9441	7.7695	8.7744	8.9430	9.1010	9.2499	9.3912	9.5257	9.6544	9.7778
40 (75.89)	V	1.027	3993.4	6606.5	7184.6	7762.5	8340.1	8917.6	9494.9	10070.	10640.
	U	317.609	2477.1	2811.6	2889.4	2968.6	3049.5	3132.1	3216.4	3302.4	3390.1
	H	317.650	2636.9	3075.9	3176.8	3279.1	3383.1	3488.8	3596.2	3705.3	3816.1
	S	1.0261	7.6709	8.6413	8.8100	8.9680	9.1170	9.2583	9.3929	9.5216	9.6450
50 (81.35)	V	1.030	3240.2	5283.9	5746.7	6209.1	6671.4	7133.5	7595.5	8057.4	8519.2
	U	340.513	2484.0	2811.5	2889.2	2968.5	3049.4	3132.0	3216.3	3302.3	3390.1
	H	340.564	2646.0	3075.7	3176.6	3279.0	3383.0	3488.7	3596.1	3705.2	3816.0
	S	1.0912	7.5947	8.5380	8.7068	8.8649	9.0139	9.1552	9.2898	9.4185	9.5419
75 (91.79)	V	1.037	2216.9	3520.5	3829.4	4138.0	4446.4	4754.7	5062.8	5370.9	5678.9
	U	384.374	2496.7	2811.0	2888.9	2968.2	3049.2	3131.8	3216.1	3302.2	3389.9
	H	384.451	2663.0	3075.1	3176.1	3278.6	3382.7	3488.4	3595.8	3705.0	3815.9
	S	1.2131	7.4570	8.3502	8.5191	8.6773	8.8265	8.9678	9.1025	9.2312	9.3546
100 (99.63)	V	1.043	1693.7	2638.7	2870.8	3102.5	3334.0	3565.3	3796.5	4027.7	4258.8
	U	417.406	2506.1	2810.6	2888.6	2968.0	3049.0	3131.6	3216.0	3302.0	3389.8
	H	417.511	2675.4	3074.5	3175.6	3278.2	3382.4	3488.1	3595.6	3704.8	3815.7
	S	1.3027	7.3598	8.2166	8.3858	8.5442	8.6934	8.8348	8.9695	9.0982	9.2217

P (t_sat)											
	V	1.044	1673.0	2604.2	2833.2	3061.9	3290.3	3518.7	3746.9	3975.0	4203.1
101.325	U	418.959	2506.5	2810.6	2888.5	2968.0	3048.9	3131.6	3215.9	3302.0	3389.8
(100.00)	H	419.064	2676.0	3074.4	3175.6	3278.2	3382.3	3488.1	3595.6	3704.8	3815.7
	S	1.3069	7.3554	8.2105	8.3797	8.5381	8.6873	8.8287	8.9634	9.0922	9.2156
	V	1.049	1374.6	2109.7	2295.6	2481.2	2666.5	2851.7	3036.8	3221.8	3406.7
125	U	444.224	2513.4	2810.2	2888.2	2967.7	3048.7	3131.4	3215.8	3301.9	3389.7
(105.99)	H	444.356	2685.2	3073.9	3175.2	3277.8	3382.0	3487.9	3595.4	3704.6	3815.5
	S	1.3740	7.2847	8.1129	8.2823	8.4408	8.5901	8.7316	8.8663	8.9951	9.1186
	V	1.053	1159.0	1757.0	1912.2	2066.9	2221.5	2375.9	2530.2	2684.5	2838.6
150	U	466.968	2519.5	2809.7	2887.9	2967.4	3048.5	3131.2	3215.6	3301.7	3389.5
(111.37)	H	467.126	2693.4	3073.3	3174.7	3277.5	3381.7	3487.6	3595.1	3704.4	3815.3
	S	1.4336	7.2234	8.0280	8.1976	8.3562	8.5056	8.6472	8.7819	8.9108	9.0343
	V	1.057	1003.34	1505.1	1638.3	1771.1	1903.7	2036.1	2168.4	2300.7	2432.9
175	U	486.815	2524.7	2809.3	2887.5	2967.1	3048.3	3131.0	3215.4	3301.6	3389.4
(116.06)	H	487.000	2700.3	3072.7	3174.2	3277.1	3381.4	3487.3	3594.9	3704.2	3815.1
	S	1.4849	7.1716	7.9561	8.1259	8.2847	8.4341	8.5758	8.7106	8.8394	8.9630
	V	1.061	885.44	1316.2	1432.8	1549.2	1665.3	1781.2	1897.1	2012.9	2128.6
200	U	504.489	2529.2	2808.8	2887.2	2966.9	3048.0	3130.8	3215.3	3301.4	3389.2
(120.23)	H	504.701	2706.3	3072.1	3173.8	3276.7	3381.1	3487.0	3594.7	3704.0	3815.0
	S	1.5301	7.1268	7.8937	8.0638	8.2226	8.3722	8.5139	8.6487	8.7776	8.9012
	V	1.064	792.97	1169.2	1273.1	1376.6	1479.9	1583.0	1686.0	1789.0	1891.9
225	U	520.465	2533.2	2808.4	2886.9	2966.6	3047.8	3130.6	3215.1	3301.2	3389.1
(123.99)	H	520.705	2711.6	3071.5	3173.3	3276.3	3380.8	3486.8	3594.4	3703.8	3814.8
	S	1.5705	7.0873	7.8385	8.0088	8.1679	8.3175	8.4593	8.5942	8.7231	8.8467
	V	1.068	718.44	1051.6	1145.2	1238.5	1331.5	1424.4	1517.2	1609.9	1702.5
250	U	535.077	2536.8	2808.0	2886.5	2966.3	3047.6	3130.4	3214.9	3301.1	3389.0
(127.43)	H	535.343	2716.4	3070.9	3172.8	3275.9	3380.4	3486.5	3594.2	3703.6	3814.6
	S	1.6071	7.0520	7.7891	7.9597	8.1188	8.2686	8.4104	8.5453	8.6743	8.7980
	V	1.071	657.04	955.45	1040.7	1125.5	1210.2	1294.7	1379.0	1463.3	1547.6
275	U	548.564	2540.0	2807.5	2886.2	2966.0	3047.3	3130.2	3214.7	3300.9	3388.8
(130.60)	H	548.858	2720.7	3070.3	3172.4	3275.5	3380.1	3486.2	3594.0	3703.4	3814.4
	S	1.6407	7.0201	7.7444	7.9151	8.0744	8.2243	8.3661	8.5011	8.6301	8.7538
	V	1.073	605.56	875.29	953.52	1031.4	1109.0	1186.5	1263.9	1341.2	1418.5
300	U	561.107	2543.0	2807.1	2885.8	2965.8	3047.1	3130.0	3214.5	3300.8	3388.7
(133.54)	H	561.429	2724.7	3069.7	3171.9	3275.2	3379.8	3486.0	3593.7	3703.2	3814.2
	S	1.6716	6.9909	7.7034	7.8744	8.0338	8.1838	8.3257	8.4608	8.5898	8.7135

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	150 (423.15)	175 (448.15)	200 (473.15)	220 (493.15)	240 (513.15)	260 (533.15)	280 (553.15)	300 (573.15)
				TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvin)							
325 (136.29)	V	1.076	561.75	583.58	622.41	660.33	690.22	719.81	749.18	778.39	807.47
	U	572.847	2545.7	2568.7	2609.6	2649.6	2681.2	2712.7	2744.0	2775.3	2806.6
	H	573.197	2728.3	2758.4	2811.9	2864.2	2905.6	2946.6	2987.5	3028.2	3069.0
	S	1.7004	6.9640	7.0363	7.1592	7.2729	7.3585	7.4400	7.5181	7.5933	7.6657
350 (138.87)	V	1.079	524.00	540.58	576.90	612.31	640.18	667.75	695.09	722.27	749.33
	U	583.892	2548.2	2567.1	2608.3	2648.6	2680.4	2712.0	2743.4	2774.8	2806.2
	H	584.270	2731.6	2756.3	2810.3	2863.0	2904.5	2945.7	2986.7	3027.6	3068.4
	S	1.7273	6.9392	6.9982	7.1222	7.2366	7.3226	7.4045	7.4828	7.5581	7.6307
375 (141.31)	V	1.081	491.13	503.29	537.46	570.69	596.81	622.62	648.22	673.64	698.94
	U	594.332	2550.6	2565.4	2607.1	2647.7	2679.6	2711.3	2742.8	2774.3	2805.7
	H	594.737	2734.7	2754.1	2808.6	2861.7	2903.4	2944.8	2985.9	3026.9	3067.8
	S	1.7526	6.9160	6.9624	7.0875	7.2027	7.2891	7.3713	7.4499	7.5254	7.5981
400 (143.62)	V	1.084	462.22	470.66	502.93	534.26	558.85	583.14	607.20	631.09	654.85
	U	604.237	2552.7	2563.7	2605.8	2646.7	2678.8	2710.6	2742.2	2773.7	2805.3
	H	604.670	2737.6	2752.0	2807.0	2860.4	2902.3	2943.9	2985.1	3026.2	3067.2
	S	1.7764	6.8943	6.9285	7.0548	7.1708	7.2576	7.3402	7.4190	7.4947	7.5675
425 (145.82)	V	1.086	436.61	441.85	472.47	502.12	525.36	548.30	571.01	593.54	615.95
	U	613.667	2554.8	2562.0	2604.5	2645.7	2678.0	2709.9	2741.6	2773.2	2804.8
	H	614.128	2740.3	2749.8	2805.3	2859.1	2901.2	2942.9	2984.3	3025.5	3066.6
	S	1.7990	6.8739	6.8965	7.0239	7.1407	7.2280	7.3108	7.3899	7.4657	7.5388
450 (147.92)	V	1.088	413.75	416.24	445.38	473.55	495.59	517.33	538.83	560.17	581.37
	U	622.672	2556.7	2560.3	2603.2	2644.7	2677.1	2709.2	2741.0	2772.7	2804.4
	H	623.162	2742.9	2747.7	2803.7	2857.8	2900.2	2942.0	2983.5	3024.8	3066.0
	S	1.8204	6.8547	6.8660	6.9946	7.1121	7.1999	7.2831	7.3624	7.4384	7.5116
475 (149.92)	V	1.091	393.22	393.31	421.14	447.97	468.95	489.62	510.05	530.30	550.43
	U	631.294	2558.5	2558.6	2601.9	2643.7	2676.3	2708.5	2740.4	2772.2	2803.9
	H	631.812	2745.3	2745.5	2802.0	2856.5	2899.1	2941.1	2982.7	3024.1	3065.4
	S	1.8408	6.8365	6.8369	6.9667	7.0850	7.1732	7.2567	7.3363	7.4125	7.4858
500 (151.84)	V	1.093	374.68	....	399.31	424.96	444.97	464.67	484.14	503.43	522.58
	U	639.569	2560.2	....	2600.6	2642.7	2675.5	2707.8	2739.8	2771.7	2803.5
	H	640.116	2747.5	....	2800.3	2855.1	2898.0	2940.1	2981.9	3023.4	3064.8
	S	1.8604	6.8192	....	6.9400	7.0592	7.1478	7.2317	7.3115	7.3879	7.4614

	V	1.095	357.84	....	379.56	404.13	423.28	442.11	460.70	479.11	497.38
525	U	647.528	2561.8	....	2599.3	2641.6	2674.6	2707.1	2739.2	2771.2	2803.0
(153.69)	H	648.103	2749.7	....	2798.6	2853.8	2896.8	2939.2	2981.1	3022.7	3064.1
	S	1.8790	6.8027	....	6.9145	7.0345	7.1236	7.2078	7.2879	7.3645	7.4381
	V	1.097	342.48	....	361.60	385.19	403.55	421.59	439.38	457.00	474.48
550	U	655.199	2563.3	....	2598.0	2640.6	2673.8	2706.4	2738.6	2770.6	2802.6
(155.47)	H	655.802	2751.7	....	2796.8	2852.5	2895.7	2938.3	2980.3	3022.0	3063.5
	S	1.8970	6.7870	....	6.8900	7.0108	7.1004	7.1849	7.2653	7.3421	7.4158
	V	1.099	328.41	....	345.20	367.90	385.54	402.85	419.92	436.81	453.56
575	U	662.603	2564.8	....	2596.6	2639.6	2672.9	2705.7	2738.0	2770.1	2802.1
(157.18)	H	663.235	2753.6	....	2795.1	2851.1	2894.6	2937.3	2979.5	3021.3	3062.9
	S	1.9142	6.7720	....	6.8664	6.9880	7.0781	7.1630	7.2436	7.3206	7.3945
	V	1.101	315.47	....	330.16	352.04	369.03	385.68	402.08	418.31	434.39
600	U	669.762	2566.2	....	2595.3	2638.5	2672.1	2705.0	2737.4	2769.6	2801.6
(158.84)	H	670.423	2755.5	....	2793.3	2849.7	2893.5	2936.4	2978.7	3020.6	3062.3
	S	1.9308	6.7575	....	6.8437	6.9662	7.0567	7.1419	7.2228	7.3000	7.3740
	V	1.103	303.54	....	316.31	337.45	353.83	369.87	385.67	401.28	416.75
625	U	676.695	2567.5	....	2593.9	2637.5	2671.2	2704.2	2736.8	2769.1	2801.2
(160.44)	H	677.384	2757.2	....	2791.6	2848.4	2892.3	2935.4	2977.8	3019.9	3061.7
	S	1.9469	6.7437	....	6.8217	6.9451	7.0361	7.1217	7.2028	7.2802	7.3544
	V	1.105	292.49	....	303.53	323.98	339.80	355.29	370.52	385.56	400.47
650	U	683.417	2568.7	....	2592.5	2636.4	2670.3	2703.5	2736.2	2768.5	2800.7
(161.99)	H	684.135	2758.9	....	2789.8	2847.0	2891.2	2934.4	2977.0	3019.2	3061.0
	S	1.9623	6.7304	....	6.8004	6.9247	7.0162	7.1021	7.1835	7.2611	7.3355
	V	1.106	282.23	....	291.69	311.51	326.81	341.78	356.49	371.01	385.39
675	U	689.943	2570.0	....	2591.1	2635.4	2669.5	2702.8	2735.6	2768.0	2800.3
(163.49)	H	690.689	2760.5	....	2788.0	2845.6	2890.1	2933.5	2976.2	3018.5	3060.4
	S	1.9773	6.7176	....	6.7798	6.9050	6.9970	7.0833	7.1650	7.2428	7.3173
	V	1.108	272.68	....	280.69	299.92	314.75	329.23	343.46	357.50	371.39
700	U	696.285	2571.1	....	2589.7	2634.3	2668.6	2702.1	2735.0	2767.5	2799.8
(164.96)	H	697.061	2762.0	....	2786.2	2844.2	2888.9	2932.5	2975.4	3017.7	3059.8
	S	1.9918	6.7052	....	6.7598	6.8859	6.9784	7.0651	7.1470	7.2250	7.2997
	V	1.110	263.77	....	270.45	289.13	303.51	317.55	331.33	344.92	358.36
725	U	702.457	2572.2	....	2588.3	2633.2	2667.7	2701.3	2734.3	2767.0	2799.3
(166.38)	H	703.261	2763.4	....	2784.4	2842.8	2887.7	2931.5	2974.6	3017.0	3059.1
	S	2.0059	6.6932	....	6.7404	6.8673	6.9604	7.0474	7.1296	7.2078	7.2827

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	325 (598.15)	350 (623.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
325 (136.29)	V	1.076	561.75	843.68	879.78	951.73	1023.5	1095.0	1166.5	1237.9	1309.2
	U	572.847	2545.7	2845.9	2885.5	2965.5	3046.9	3129.8	3214.4	3300.6	3388.6
	H	573.197	2728.3	3120.1	3171.4	3274.8	3379.5	3485.7	3593.5	3702.9	3814.1
	S	1.7004	6.9640	7.7530	7.8369	7.9965	8.1465	8.2885	8.4236	8.5527	8.6764
350 (138.87)	V	1.079	524.00	783.01	816.57	883.45	950.11	1016.6	1083.0	1149.3	1215.6
	U	583.892	2548.2	2845.6	2885.1	2965.2	3046.6	3129.6	3214.2	3300.5	3388.4
	H	584.270	2731.6	3119.6	3170.9	3274.4	3379.2	3485.4	3593.3	3702.7	3813.9
	S	1.7273	6.9392	7.7181	7.8022	7.9619	8.1120	8.2540	8.3892	8.5183	8.6421
375 (141.31)	V	1.081	491.13	730.42	761.79	824.28	886.54	948.66	1010.7	1072.6	1134.5
	U	594.332	2550.6	2845.2	2884.8	2964.9	3046.4	3129.4	3214.0	3300.3	3388.3
	H	594.737	2734.7	3119.1	3170.5	3274.0	3378.8	3485.1	3593.0	3702.5	3813.7
	S	1.7526	6.9160	7.6856	7.7698	7.9296	8.0798	8.2219	8.3571	8.4863	8.6101
400 (143.62)	V	1.084	462.22	684.41	713.85	772.50	830.92	889.19	947.35	1005.4	1063.4
	U	604.237	2552.7	2844.8	2884.5	2964.6	3046.2	3129.2	3213.8	3300.2	3388.2
	H	604.670	2737.6	3118.5	3170.0	3273.6	3378.5	3484.9	3592.8	3702.3	3813.5
	S	1.7764	6.8943	7.6552	7.7395	7.8994	8.0497	8.1919	8.3271	8.4563	8.5802
425 (145.82)	V	1.086	436.61	643.81	671.56	726.81	781.84	836.72	891.49	946.17	1000.8
	U	613.667	2554.8	2844.4	2884.1	2964.4	3045.9	3129.0	3213.7	3300.0	3388.0
	H	614.128	2740.3	3118.0	3169.5	3273.3	3378.2	3484.6	3592.5	3702.1	3813.4
	S	1.7990	6.8739	7.6265	7.7109	7.8710	8.0214	8.1636	8.2989	8.4282	8.5520
450 (147.92)	V	1.088	413.75	607.73	633.97	686.20	738.21	790.07	841.83	893.50	945.10
	U	622.672	2556.7	2844.0	2883.8	2964.1	3045.7	3128.8	3213.5	3299.8	3387.9
	H	623.162	2742.9	3117.5	3169.1	3272.9	3377.9	3484.3	3592.3	3701.9	3813.2
	S	1.8204	6.8547	7.5995	7.6840	7.8442	7.9947	8.1370	8.2723	8.4016	8.5255
475 (149.92)	V	1.091	393.22	575.44	600.33	649.87	699.18	748.34	797.40	846.37	895.27
	U	631.294	2558.5	2843.6	2883.4	2963.8	3045.4	3128.6	3213.3	3299.7	3387.7
	H	631.812	2745.3	3116.9	3168.6	3272.5	3377.6	3484.0	3592.1	3701.7	3813.0
	S	1.8408	6.8365	7.5739	7.6585	7.8189	7.9694	8.1118	8.2472	8.3765	8.5004
500 (151.84)	V	1.093	374.68	546.38	570.05	617.16	664.05	710.78	757.41	803.95	850.42
	U	639.569	2560.2	2843.2	2883.1	2963.5	3045.2	3128.4	3213.1	3299.5	3387.6
	H	640.116	2747.5	3116.4	3168.1	3272.1	3377.2	3483.8	3591.8	3701.5	3812.8
	S	1.8604	6.8192	7.5496	7.6343	7.7948	7.9454	8.0879	8.2233	8.3526	8.4766

525 (153.69)	*V*	1.095	357.84	520.08	542.66	587.58	632.26	676.80	721.23	765.57	809.85
	U	647.528	2561.8	2842.8	2882.7	2963.2	3045.0	3128.2	3213.0	3299.4	3387.5
	H	648.103	2749.7	3115.9	3167.6	3271.7	3376.9	3483.5	3591.6	3701.3	3812.6
	S	1.8790	6.8027	7.5264	7.6112	7.7719	7.9226	8.0651	8.2006	8.3299	8.4539
550 (155.47)	*V*	1.097	342.48	496.18	517.76	560.68	603.37	645.91	688.34	730.68	772.96
	U	655.199	2563.3	2842.4	2882.4	2963.0	3044.7	3128.0	3212.8	3299.2	3387.3
	H	655.802	2751.7	3115.3	3167.2	3271.3	3376.6	3483.2	3591.4	3701.1	3812.5
	S	1.8970	6.7870	7.5043	7.5892	7.7500	7.9008	8.0433	8.1789	8.3083	8.4323
575 (157.18)	*V*	1.099	328.41	474.36	495.03	536.12	576.98	617.70	658.30	698.83	739.28
	U	662.603	2564.8	2842.0	2882.1	2962.7	3044.5	3127.8	3212.6	3299.1	3387.2
	H	663.235	2753.6	3114.8	3166.7	3271.0	3376.3	3482.9	3591.1	3700.9	3812.3
	S	1.9142	6.7720	7.4831	7.5681	7.7290	7.8799	8.0226	8.1581	8.2876	8.4116
600 (158.84)	*V*	1.101	315.47	454.35	474.19	513.61	552.80	591.84	630.78	669.63	708.41
	U	669.762	2566.2	2841.6	2881.7	2962.4	3044.3	3127.6	3212.4	3298.9	3387.1
	H	670.423	2755.5	3114.3	3166.2	3270.6	3376.0	3482.7	3590.9	3700.7	3812.1
	S	1.9308	6.7575	7.4628	7.5479	7.7090	7.8600	8.0027	8.1383	8.2678	8.3919
625 (160.44)	*V*	1.103	303.54	435.94	455.01	492.89	530.55	568.05	605.45	642.76	680.01
	U	676.695	2567.5	2841.2	2881.4	2962.1	3044.0	3127.4	3212.2	3298.8	3386.9
	H	677.384	2757.2	3113.7	3165.7	3270.2	3375.6	3482.4	3590.7	3700.5	3811.9
	S	1.9469	6.7437	7.4433	7.5285	7.6897	7.8408	7.9836	8.1192	8.2488	8.3729
650 (161.99)	*V*	1.105	292.49	418.95	437.31	473.78	510.01	546.10	582.07	617.96	653.79
	U	683.417	2568.7	2840.9	2881.0	2961.8	3043.8	3127.2	3212.1	3298.6	3386.8
	H	684.135	2758.9	3113.2	3165.3	3269.8	3375.3	3482.1	3590.4	3700.3	3811.8
	S	1.9623	6.7304	7.4245	7.5099	7.6712	7.8224	7.9652	8.1009	8.2305	8.3546
675 (163.49)	*V*	1.106	282.23	403.22	420.92	456.07	491.00	525.77	560.43	595.00	629.51
	U	689.943	2570.0	2840.5	2880.7	2961.6	3043.6	3127.0	3211.9	3298.5	3386.7
	H	690.689	2760.5	3112.6	3164.8	3269.4	3375.0	3481.8	3590.2	3700.1	3811.6
	S	1.9773	6.7176	7.4064	7.4919	7.6534	7.8046	7.9475	8.0833	8.2129	8.3371
700 (164.96)	*V*	1.108	272.68	388.61	405.71	439.64	473.34	506.89	540.33	573.68	606.97
	U	696.285	2571.1	2840.1	2880.3	2961.3	3043.3	3126.8	3211.7	3298.3	3386.5
	H	697.061	2762.0	3112.1	3164.3	3269.0	3374.7	3481.6	3589.9	3699.9	3811.4
	S	1.9918	6.7052	7.3890	7.4745	7.6362	7.7875	7.9305	8.0663	8.1959	8.3201
725 (166.38)	*V*	1.110	263.77	375.01	391.54	424.33	456.90	489.31	521.61	553.83	585.99
	U	702.457	2572.2	2839.7	2880.0	2961.0	3043.1	3126.6	3211.5	3298.1	3386.4
	H	703.261	2763.4	3111.5	3163.8	3268.7	3374.3	3481.3	3589.7	3699.7	3811.2
	S	2.0059	6.6932	7.3721	7.4578	7.6196	7.7710	7.9140	8.0499	8.1796	8.3038

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	175 (448.15)	200 (473.15)	220 (493.15)	240 (513.15)	260 (533.15)	280 (553.15)	300 (573.15)	325 (598.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
750 (167.76)	V	1.112	255.43	260.88	279.05	293.03	306.65	320.01	333.17	346.19	362.32
	U	708.467	2573.3	2586.9	2632.1	2666.8	2700.6	2733.7	2766.4	2798.9	2839.3
	H	709.301	2764.8	2782.5	2841.4	2886.6	2930.6	2973.7	3016.3	3058.5	3111.0
	S	2.0195	6.6817	6.7215	6.8494	6.9429	7.0303	7.1128	7.1912	7.2662	7.3558
775 (169.10)	V	1.113	247.61	251.93	269.63	283.22	296.45	309.41	322.19	334.81	350.44
	U	714.326	2574.3	2585.4	2631.0	2665.9	2699.8	2733.1	2765.9	2798.4	2838.9
	H	715.189	2766.2	2780.7	2840.0	2885.4	2929.6	2972.9	3015.6	3057.9	3110.5
	S	2.0328	6.6705	6.7031	6.8319	6.9259	7.0137	7.0965	7.1751	7.2502	7.3400
800 (170.41)	V	1.115	240.26	243.53	260.79	274.02	286.88	299.48	311.89	324.14	339.31
	U	720.043	2575.3	2584.0	2629.9	2665.0	2699.1	2732.5	2765.4	2797.9	2838.5
	H	720.935	2767.5	2778.8	2838.6	2884.2	2928.6	2972.1	3014.9	3057.3	3109.9
	S	2.0457	6.6596	6.6851	6.8148	6.9094	6.9976	7.0807	7.1595	7.2348	7.3247
825 (171.69)	V	1.117	233.34	235.64	252.48	265.37	277.90	290.15	302.21	314.12	328.85
	U	725.625	2576.2	2582.5	2628.8	2664.1	2698.4	2731.8	2764.8	2797.5	2838.1
	H	726.547	2768.7	2776.9	2837.1	2883.1	2927.6	2971.2	3014.1	3056.6	3109.4
	S	2.0583	6.6491	6.6675	6.7982	6.8933	6.9819	7.0653	7.1443	7.2197	7.3098
850 (172.94)	V	1.118	226.81	228.21	244.66	257.24	269.44	281.37	293.10	304.68	319.00
	U	731.080	2577.1	2581.1	2627.7	2663.2	2697.6	2731.2	2764.3	2797.0	2837.7
	H	732.031	2769.9	2775.1	2835.7	2881.9	2926.6	2970.4	3013.4	3056.0	3108.8
	S	2.0705	6.6388	6.6504	6.7820	6.8777	6.9666	7.0503	7.1295	7.2051	7.2954
875 (174.16)	V	1.120	220.65	221.20	237.29	249.56	261.46	273.09	284.51	295.79	309.72
	U	736.415	2578.0	2579.6	2626.6	2662.3	2696.8	2730.6	2763.7	2796.5	2837.3
	H	737.394	2771.0	2773.1	2834.2	2880.7	2925.6	2969.5	3012.7	3055.3	3108.3
	S	2.0825	6.6289	6.6336	6.7662	6.8624	6.9518	7.0357	7.1152	7.1909	7.2813
900 (175.36)	V	1.121	214.81	....	230.32	242.31	253.93	265.27	276.40	287.39	300.96
	U	741.635	2578.8	....	2625.5	2661.4	2696.1	2729.9	2763.2	2796.1	2836.9
	H	742.644	2772.1	....	2832.7	2879.5	2924.6	2968.7	3012.0	3054.7	3107.7
	S	2.0941	6.6192	....	6.7508	6.8475	6.9373	7.0215	7.1012	7.1771	7.2676
925 (176.53)	V	1.123	209.28	....	223.73	235.46	246.80	257.87	268.73	279.44	292.66
	U	746.746	2579.6	....	2624.3	2660.5	2695.3	2729.3	2762.6	2795.6	2836.5
	H	747.784	2773.2	....	2831.3	2878.3	2923.6	2967.8	3011.2	3054.1	3107.2
	S	2.1055	6.6097	....	6.7357	6.8329	6.9231	7.0076	7.0875	7.1636	7.2543

P (t sat)		Sat. liq.	Sat. vap.								
950 (177.67)	V	1.124	204.03	....	217.48	228.96	240.05	250.86	261.46	271.91	284.81
	U	751.754	2580.4	....	2623.2	2659.5	2694.6	2728.7	2762.1	2795.1	2836.0
	H	752.822	2774.2	....	2829.8	2877.0	2922.6	2967.0	3010.5	3053.4	3106.6
	S	2.1166	6.6005	....	6.7209	6.8187	6.9093	6.9941	7.0742	7.1505	7.2413
975 (178.79)	V	1.126	199.04	....	211.55	222.79	233.64	244.20	254.56	264.76	277.35
	U	756.663	2581.1	....	2622.0	2658.6	2693.8	2728.0	2761.5	2794.6	2835.6
	H	757.761	2775.2	....	2828.3	2875.8	2921.6	2966.1	3009.7	3052.8	3106.1
	S	2.1275	6.5916	....	6.7064	6.8048	6.8958	6.9809	7.0612	7.1377	7.2286
1000 (179.88)	V	1.127	194.29	....	205.92	216.93	227.55	237.89	248.01	257.98	270.27
	U	761.478	2581.9	....	2620.9	2657.7	2693.0	2727.4	2761.0	2794.2	2835.2
	H	762.605	2776.2	....	2826.8	2874.6	2920.6	2965.2	3009.0	3052.1	3105.5
	S	2.1382	6.5828	....	6.6922	6.7911	6.8825	6.9680	7.0485	7.1251	7.2163
1050 (182.02)	V	1.130	185.45	....	195.45	206.04	216.24	226.15	235.84	245.37	257.12
	U	770.843	2583.3	....	2618.5	2655.8	2691.5	2726.1	2759.9	2793.2	2834.4
	H	772.029	2778.0	....	2823.8	2872.1	2918.5	2963.5	3007.5	3050.8	3104.4
	S	2.1588	6.5659	....	6.6645	6.7647	6.8569	6.9430	7.0240	7.1009	7.1924
1100 (184.07)	V	1.133	177.38	....	185.92	196.14	205.96	215.47	224.77	233.91	245.16
	U	779.878	2584.5	....	2616.2	2653.9	2689.9	2724.7	2758.8	2792.2	2833.6
	H	781.124	2779.7	....	2820.7	2869.6	2916.4	2961.8	3006.0	3049.6	3103.3
	S	2.1786	6.5497	....	6.6379	6.7392	6.8323	6.9190	7.0005	7.0778	7.1695
1150 (186.05)	V	1.136	169.99	....	177.22	187.10	196.56	205.73	214.67	223.44	234.25
	U	788.611	2585.8	....	2613.8	2651.9	2688.3	2723.4	2757.7	2791.3	2832.8
	H	789.917	2781.3	....	2817.6	2867.1	2914.4	2960.0	3004.5	3048.2	3102.2
	S	2.1977	6.5342	....	6.6122	6.7147	6.8086	6.8959	6.9779	7.0556	7.1476
1200 (187.96)	V	1.139	163.20	....	169.23	178.80	187.95	196.79	205.40	213.85	224.24
	U	797.064	2586.9	....	2611.3	2650.0	2686.7	2722.1	2756.5	2790.3	2832.0
	H	798.430	2782.7	....	2814.4	2864.5	2912.2	2958.2	3003.0	3046.9	3101.0
	S	2.2161	6.5194	....	6.5872	6.6909	6.7858	6.8738	6.9562	7.0342	7.1266
1250 (189.81)	V	1.141	156.93	....	161.88	171.17	180.02	188.56	196.88	205.02	215.03
	U	805.259	2588.0	....	2608.9	2648.0	2685.1	2720.8	2755.4	2789.3	2831.1
	H	806.685	2784.1	....	2811.2	2861.9	2910.1	2956.5	3001.5	3045.6	3099.9
	S	2.2338	6.5050	....	6.5630	6.6680	6.7637	6.8523	6.9353	7.0136	7.1064
1300 (191.61)	V	1.144	151.13	....	155.09	164.11	172.70	180.97	189.01	196.87	206.53
	U	813.213	2589.0	....	2606.4	2646.0	2683.5	2719.4	2754.3	2788.4	2830.3
	H	814.700	2785.4	....	2808.0	2859.3	2908.0	2954.7	3000.0	3044.3	3098.8
	S	2.2510	6.4913	....	6.5394	6.6457	6.7424	6.8316	6.9151	6.9938	7.0869

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

TEMPERATURA: t °C (TEMPERATURA: T kelvin)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)	450 (723.15)	500 (773.15)	550 (833.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
	V	1.112	255.43	378.31	394.22	410.05	441.55	472.90	504.15	535.30	566.40
750	U	708.467	2573.3	2879.6	2920.1	2960.7	3042.9	3126.3	3211.4	3298.0	3386.2
(167.76)	H	709.301	2764.8	3163.4	3215.7	3268.3	3374.0	3481.0	3589.5	3699.5	3811.0
	S	2.0195	6.6817	7.4416	7.5240	7.6035	7.7550	7.8981	8.0340	8.1637	8.2880
	V	1.113	247.61	365.94	381.35	396.69	427.20	457.56	487.81	517.97	548.07
775	U	714.326	2574.3	2879.3	2919.8	2960.4	3042.6	3126.1	3211.2	3297.8	3386.1
(169.10)	H	715.189	2766.2	3162.9	3215.3	3267.9	3373.7	3480.8	3589.2	3699.3	3810.9
	S	2.0328	6.6705	7.4259	7.5084	7.5880	7.7396	7.8827	8.0187	8.1484	8.2727
	V	1.115	240.26	354.34	369.29	384.16	413.74	443.17	472.49	501.72	530.89
800	U	720.043	2575.3	2878.9	2919.5	2960.2	3042.4	3125.9	3211.0	3297.7	3386.0
(170.41)	H	720.935	2767.5	3162.4	3214.9	3267.5	3373.4	3480.5	3589.0	3699.1	3810.7
	S	2.0457	6.6596	7.4107	7.4932	7.5729	7.7246	7.8678	8.0038	8.1336	8.2579
	V	1.117	233.34	343.45	357.96	372.39	401.10	429.65	458.10	486.46	514.76
825	U	725.625	2576.2	2878.6	2919.1	2959.9	3042.2	3125.7	3210.8	3297.5	3385.8
(171.69)	H	726.547	2768.7	3161.9	3214.5	3267.1	3373.1	3480.2	3588.8	3698.8	3810.5
	S	2.0583	6.6491	7.3959	7.4786	7.5583	7.7101	7.8533	7.9894	8.1192	8.2436
	V	1.118	226.81	333.20	347.29	361.31	389.20	416.93	444.56	472.09	499.57
850	U	731.080	2577.1	2878.2	2918.8	2959.6	3041.9	3125.5	3210.7	3297.4	3385.7
(172.94)	H	732.031	2769.9	3161.4	3214.0	3266.7	3372.7	3479.9	3588.5	3698.6	3810.3
	S	2.0705	6.6388	7.3815	7.4643	7.5441	7.6960	7.8393	7.9754	8.1053	8.2296
	V	1.120	220.65	323.53	337.24	350.87	377.98	404.94	431.79	458.55	485.25
875	U	736.415	2578.0	2877.9	2918.5	2959.3	3041.7	3125.3	3210.5	3297.2	3385.6
(174.16)	H	737.394	2771.0	3161.0	3213.6	3266.3	3372.4	3479.7	3588.3	3698.4	3810.2
	S	2.0825	6.6289	7.3676	7.4504	7.5303	7.6823	7.8257	7.9618	8.0917	8.2161
	V	1.121	214.81	314.40	327.74	341.01	367.39	393.61	419.73	445.76	471.72
900	U	741.635	2578.8	2877.5	2918.2	2959.0	3041.4	3125.1	3210.3	3297.1	3385.4
(175.36)	H	742.644	2772.1	3160.5	3213.2	3266.0	3372.1	3479.4	3588.1	3698.2	3810.0
	S	2.0941	6.6192	7.3540	7.4370	7.5169	7.6689	7.8124	7.9486	8.0785	8.2030
	V	1.123	209.28	305.76	318.75	331.68	357.36	382.90	408.32	433.66	458.93
925	U	746.746	2579.6	2877.2	2917.9	2958.8	3041.2	3124.9	3210.1	3296.9	3385.3
(176.53)	H	747.784	2773.2	3160.0	3212.7	3265.6	3371.8	3479.1	3587.8	3698.0	3809.8
	S	2.1055	6.6097	7.3408	7.4238	7.5038	7.6560	7.7995	7.9357	8.0657	8.1902

P (T sat)											
950 (177.67)	V	1.124	204.03	297.57	310.24	322.84	347.87	372.74	397.51	422.19	446.81
	U	751.754	2580.4	2876.8	2917.6	2958.5	3041.0	3124.7	3209.9	3296.7	3385.1
	H	752.822	2774.2	3159.5	3212.3	3265.2	3371.5	3478.8	3587.6	3697.8	3809.6
	S	2.1166	6.6005	7.3279	7.4110	7.4911	7.6433	7.7869	7.9232	8.0532	8.1777
975 (178.79)	V	1.126	199.04	289.81	302.17	314.45	338.86	363.11	387.26	411.32	435.31
	U	756.663	2581.1	2876.5	2917.3	2958.2	3040.7	3124.5	3209.8	3296.6	3385.0
	H	757.761	2775.2	3159.0	3211.9	3264.8	3371.1	3478.6	3587.3	3697.6	3809.4
	S	2.1275	6.5916	7.3154	7.3986	7.4787	7.6310	7.7747	7.9110	8.0410	8.1656
1000 (179.88)	V	1.127	194.29	282.43	294.50	306.49	330.30	353.96	377.52	400.98	424.38
	U	761.478	2581.9	2876.1	2917.0	2957.9	3040.5	3124.3	3209.6	3296.4	3384.9
	H	762.605	2776.2	3158.5	3211.5	3264.4	3370.8	3478.3	3587.1	3697.4	3809.3
	S	2.1382	6.5828	7.3031	7.3864	7.4665	7.6190	7.7627	7.8991	8.0292	8.1537
1050 (182.02)	V	1.130	185.45	268.74	280.25	291.69	314.41	336.97	359.43	381.79	404.10
	U	770.843	2583.3	2875.4	2916.3	2957.4	3040.0	3123.9	3209.2	3296.1	3384.6
	H	772.029	2778.0	3157.6	3210.6	3263.6	3370.2	3477.7	3586.6	3697.0	3808.9
	S	2.1588	6.5659	7.2795	7.3629	7.4432	7.5958	7.7397	7.8762	8.0063	8.1309
1100 (184.07)	V	1.133	177.38	256.28	267.30	278.24	299.96	321.53	342.98	364.35	385.65
	U	779.878	2584.5	2874.7	2915.7	2956.8	3039.6	3123.5	3208.9	3295.8	3384.3
	H	781.124	2779.7	3156.6	3209.7	3262.9	3369.5	3477.2	3586.2	3696.6	3808.5
	S	2.1786	6.5497	7.2569	7.3405	7.4209	7.5737	7.7177	7.8543	7.9845	8.1092
1150 (186.05)	V	1.136	169.99	244.91	255.47	265.96	286.77	307.42	327.97	348.42	368.81
	U	788.611	2585.8	2874.0	2915.1	2956.2	3039.1	3123.1	3208.5	3295.5	3384.1
	H	789.917	2781.3	3155.6	3208.9	3262.1	3368.9	3476.6	3585.7	3696.2	3808.2
	S	2.1977	6.5342	7.2352	7.3190	7.3995	7.5525	7.6966	7.8333	7.9636	8.0883
1200 (187.96)	V	1.139	163.20	234.49	244.63	254.70	274.68	294.50	314.20	333.82	353.38
	U	797.064	2586.9	2873.3	2914.4	2955.7	3038.6	3122.7	3208.2	3295.2	3383.8
	H	798.430	2782.7	3154.6	3208.0	3261.3	3368.2	3476.1	3585.2	3695.8	3807.8
	S	2.2161	6.5194	7.2144	7.2983	7.3790	7.5323	7.6765	7.8132	7.9436	8.0684
1250 (189.81)	V	1.141	156.93	224.90	234.66	244.35	263.55	282.60	301.54	320.39	339.18
	U	805.259	2588.0	2872.5	2913.8	2955.1	3038.1	3122.3	3207.8	3294.9	3383.5
	H	806.685	2784.1	3153.7	3207.1	3260.5	3367.6	3475.5	3584.7	3695.4	3807.5
	S	2.2338	6.5050	7.1944	7.2785	7.3593	7.5128	7.6571	7.7940	7.9244	8.0493
1300 (191.61)	V	1.144	151.13	216.05	225.46	234.79	253.28	271.62	289.85	307.99	326.07
	U	813.213	2589.0	2871.8	2913.2	2954.5	3037.7	3121.9	3207.5	3294.6	3383.2
	H	814.700	2785.4	3152.7	3206.3	3259.7	3366.9	3475.0	3584.3	3695.0	3807.1
	S	2.2510	6.4913	7.1751	7.2594	7.3404	7.4940	7.6385	7.7754	7.9060	8.0309

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	200 (473.15)	225 (498.15)	250 (523.15)	275 (548.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
1350 (193.35)	V	1.146	145.74	148.79	159.70	169.96	179.79	189.33	198.66	207.85	216.93
	U	820.944	2589.9	2603.9	2653.6	2700.1	2744.4	2787.4	2829.5	2871.1	2912.5
	H	822.491	2786.6	2804.7	2869.2	2929.5	2987.1	3043.0	3097.7	3151.7	3205.4
	S	2.2676	6.4780	6.5165	6.6493	6.7675	6.8750	6.9746	7.0681	7.1566	7.2410
1400 (195.04)	V	1.149	140.72	142.94	153.57	163.55	173.08	182.32	191.35	200.24	209.02
	U	828.465	2590.8	2601.3	2651.7	2698.6	2743.2	2786.4	2828.6	2870.4	2911.9
	H	830.074	2787.8	2801.4	2866.7	2927.6	2985.5	3041.6	3096.5	3150.7	3204.5
	S	2.2837	6.4651	6.4941	6.6285	6.7477	6.8560	6.9561	7.0499	7.1386	7.2233
1450 (196.69)	V	1.151	136.04	137.48	147.86	157.57	166.83	175.79	184.54	193.15	201.65
	U	835.791	2591.6	2598.7	2649.7	2697.1	2742.0	2785.4	2827.8	2869.7	2911.3
	H	837.460	2788.9	2798.1	2864.1	2925.5	2983.9	3040.3	3095.4	3149.7	3203.6
	S	2.2993	6.4526	6.4722	6.6082	6.7286	6.8376	6.9381	7.0322	7.1212	7.2061
1500 (198.29)	V	1.154	131.66	132.38	142.53	151.99	161.00	169.70	178.19	186.53	194.77
	U	842.933	2592.4	2596.1	2647.7	2695.5	2740.8	2784.4	2826.9	2868.9	2910.6
	H	844.663	2789.9	2794.7	2861.5	2923.5	2982.3	3038.9	3094.2	3148.7	3202.8
	S	2.3145	6.4406	6.4508	6.5885	6.7099	6.8196	6.9207	7.0152	7.1044	7.1894
1550 (199.85)	V	1.156	127.55	127.61	137.54	146.77	155.54	164.00	172.25	180.34	188.33
	U	849.901	2593.2	2593.5	2645.8	2694.0	2739.5	2783.4	2826.1	2868.2	2910.0
	H	851.694	2790.8	2791.3	2858.9	2921.5	2980.6	3037.6	3093.1	3147.7	3201.9
	S	2.3292	6.4289	6.4298	6.5692	6.6917	6.8022	6.9038	6.9986	7.0881	7.1733
1600 (201.37)	V	1.159	123.69	....	132.85	141.87	150.42	158.66	166.68	174.54	182.30
	U	856.707	2593.8	....	2643.7	2692.4	2738.3	2782.4	2825.2	2867.5	2909.3
	H	858.561	2791.7	....	2856.3	2919.4	2979.0	3036.2	3091.9	3146.7	3201.0
	S	2.3436	6.4175	....	6.5503	6.6740	6.7852	6.8873	6.9825	7.0723	7.1577
1650 (202.86)	V	1.161	120.05	....	128.45	137.27	145.61	153.64	161.44	169.09	176.63
	U	863.359	2594.5	....	2641.7	2690.9	2737.1	2781.3	2824.4	2866.7	2908.7
	H	865.275	2792.6	....	2853.6	2917.4	2977.3	3034.8	3090.8	3145.7	3200.1
	S	2.3576	6.4065	....	6.5319	6.6567	6.7687	6.8713	6.9669	7.0569	7.1425
1700 (204.31)	V	1.163	116.62	....	124.31	132.94	141.09	148.91	156.51	163.96	171.30
	U	869.866	2595.1	....	2639.6	2689.3	2735.8	2780.3	2823.5	2866.0	2908.0
	H	871.843	2793.4	....	2851.0	2915.3	2975.6	3033.5	3089.6	3144.7	3199.2
	S	2.3713	6.3957	....	6.5138	6.6398	6.7526	6.8557	6.9516	7.0419	7.1277

1750 (205.72)	V	1.166	113.38	....	120.39	128.85	136.82	144.45	151.87	159.12	166.27
	U	876.234	2595.7	....	2637.6	2687.7	2734.5	2779.3	2822.7	2865.3	2907.4
	H	878.274	2794.1	....	2848.2	2913.2	2974.0	3032.1	3088.4	3143.7	3198.4
	S	2.3846	6.3853	....	6.4961	6.6233	6.7368	6.8405	6.9368	7.0273	7.1133
1800 (207.11)	V	1.168	110.32	....	116.69	124.99	132.78	140.24	147.48	154.55	161.51
	U	882.472	2596.3	....	2635.5	2686.1	2733.3	2778.2	2821.8	2864.5	2906.7
	H	884.574	2794.8	....	2845.5	2911.0	2972.3	3030.7	3087.3	3142.7	3197.5
	S	2.3976	6.3751	....	6.4787	6.6071	6.7214	6.8257	6.9223	7.0131	7.0993
1850 (208.47)	V	1.170	107.41	....	113.19	121.33	128.96	136.26	143.33	150.23	157.02
	U	888.585	2596.8	....	2633.3	2684.4	2732.0	2777.2	2820.9	2863.8	2906.1
	H	890.750	2795.5	....	2842.8	2908.9	2970.6	3029.3	3086.1	3141.7	3196.6
	S	2.4103	6.3651	....	6.4616	6.5912	6.7064	6.8112	6.9082	6.9993	7.0856
1900 (209.80)	V	1.172	104.65	....	109.87	117.87	125.35	132.49	139.39	146.14	152.76
	U	894.580	2597.3	....	2631.2	2682.8	2730.7	2776.2	2820.1	2863.0	2905.4
	H	896.807	2796.1	....	2840.0	2906.7	2968.8	3027.9	3084.9	3140.7	3195.7
	S	2.4228	6.3554	....	6.4448	6.5757	6.6917	6.7970	6.8944	6.9857	7.0723
1950 (211.10)	V	1.174	102.031	....	106.72	114.58	121.91	128.90	135.66	142.25	148.72
	U	900.461	2597.7	....	2629.0	2681.1	2729.4	2775.1	2819.2	2862.3	2904.8
	H	902.752	2796.7	....	2837.1	2904.6	2967.1	3026.5	3083.7	3139.7	3194.8
	S	2.4349	6.3459	....	6.4283	6.5604	6.6772	6.7831	6.8809	6.9725	7.0593
2000 (212.37)	V	1.177	99.536	....	103.72	111.45	118.65	125.50	132.11	138.56	144.89
	U	906.236	2598.2	....	2626.9	2679.5	2728.1	2774.0	2818.3	2861.5	2904.1
	H	908.589	2797.2	....	2834.3	2902.4	2965.4	3025.0	3082.5	3138.6	3193.9
	S	2.4469	6.3366	....	6.4120	6.5454	6.6631	6.7696	6.8677	6.9596	7.0466
2100 (214.85)	V	1.181	94.890	....	98.147	105.64	112.59	119.18	125.53	131.70	137.76
	U	917.479	2598.9	....	2622.4	2676.1	2725.4	2771.9	2816.5	2860.0	2902.8
	H	919.959	2798.2	....	2828.5	2897.9	2961.9	3022.2	3080.1	3136.6	3192.1
	S	2.4700	6.3187	....	6.3802	6.5162	6.6356	6.7432	6.8422	6.9347	7.0220
2200 (217.24)	V	1.185	90.652	....	93.067	100.35	107.07	113.43	119.53	125.47	131.28
	U	928.346	2599.6	....	2617.9	2672.7	2722.7	2769.7	2814.7	2858.5	2901.5
	H	930.953	2799.1	....	2822.7	2893.4	2958.3	3019.3	3077.7	3134.5	3190.3
	S	2.4922	6.3015	....	6.3492	6.4879	6.6091	6.7179	6.8177	6.9107	6.9985
2300 (219.55)	V	1.189	86.769	....	88.420	95.513	102.03	108.18	114.06	119.77	125.36
	U	938.866	2600.2	....	2613.3	2669.2	2720.0	2767.6	2812.9	2857.0	2900.2
	H	941.601	2799.8	....	2816.7	2888.9	2954.7	3016.4	3075.3	3132.4	3188.5
	S	2.5136	6.2849	....	6.3190	6.4605	6.5835	6.6935	6.7941	6.8877	6.9759

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin) 400 (673.15)	425 (698.15)	450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
1350 (193.35)	V	1.146	145.74	225.94	234.88	243.78	252.63	261.46	279.03	296.51	313.93
	U	820.944	2589.9	2953.9	2995.5	3037.2	3079.2	3121.5	3207.1	3294.3	3383.0
	H	822.491	2786.6	3259.0	3312.6	3366.3	3420.2	3474.4	3583.8	3694.5	3806.8
	S	2.2676	6.4780	7.3221	7.4003	7.4759	7.5493	7.6205	7.7576	7.8882	8.0132
1400 (195.04)	V	1.149	140.72	217.72	226.35	234.95	243.50	252.02	268.98	285.85	302.66
	U	828.465	2590.8	2953.4	2994.9	3036.7	3078.7	3121.1	3206.8	3293.9	3382.7
	H	830.074	2787.8	3258.2	3311.8	3365.6	3419.6	3473.9	3583.3	3694.1	3806.4
	S	2.2837	6.4651	7.3045	7.3828	7.4585	7.5319	7.6032	7.7404	7.8710	7.9961
1450 (196.69)	V	1.151	136.04	210.06	218.42	226.72	234.99	243.23	259.62	275.93	292.16
	U	835.791	2591.6	2952.8	2994.4	3036.2	3078.3	3120.7	3206.4	3293.6	3382.4
	H	837.460	2788.9	3257.4	3311.1	3365.0	3419.0	3473.3	3582.9	3693.7	3806.1
	S	2.2993	6.4526	7.2874	7.3658	7.4416	7.5151	7.5865	7.7237	7.8545	7.9796
1500 (198.29)	V	1.154	131.66	202.92	211.01	219.05	227.06	235.03	250.89	266.66	282.37
	U	842.933	2592.4	2952.2	2993.9	3035.8	3077.9	3120.3	3206.0	3293.3	3382.1
	H	844.663	2789.9	3256.6	3310.4	3364.3	3418.4	3472.8	3582.4	3693.3	3805.7
	S	2.3145	6.4406	7.2709	7.3494	7.4253	7.4989	7.5703	7.7077	7.8385	7.9636
1550 (199.85)	V	1.156	127.55	196.24	204.08	211.87	219.63	227.35	242.72	258.00	273.21
	U	849.901	2593.2	2951.7	2993.4	3035.3	3077.4	3119.8	3205.7	3293.0	3381.9
	H	851.694	2790.8	3255.8	3309.7	3363.7	3417.8	3472.2	3581.9	3692.9	3805.3
	S	2.3292	6.4289	7.2550	7.3336	7.4095	7.4832	7.5547	7.6921	7.8230	7.9482
1600 (201.37)	V	1.159	123.69	189.97	197.58	205.15	212.67	220.16	235.06	249.87	264.62
	U	856.707	2593.8	2951.1	2992.9	3034.8	3077.0	3119.4	3205.3	3292.7	3381.6
	H	858.561	2791.7	3255.0	3309.0	3363.0	3417.2	3471.7	3581.4	3692.5	3805.0
	S	2.3436	6.4175	7.2394	7.3182	7.3942	7.4679	7.5395	7.6770	7.8080	7.9333
1650 (202.86)	V	1.161	120.05	184.09	191.48	198.82	206.13	213.40	227.86	242.24	256.55
	U	863.359	2594.5	2950.5	2992.3	3034.3	3076.5	3119.0	3205.0	3292.4	3381.3
	H	865.275	2792.6	3254.2	3308.3	3362.4	3416.7	3471.1	3581.0	3692.1	3804.6
	S	2.3576	6.4065	7.2244	7.3032	7.3794	7.4531	7.5248	7.6624	7.7934	7.9188
1700 (204.31)	V	1.163	116.62	178.55	185.74	192.87	199.97	207.04	221.09	235.06	248.96
	U	869.866	2595.1	2949.9	2991.8	3033.9	3076.1	3118.6	3204.6	3292.1	3381.0
	H	871.843	2793.4	3253.5	3307.6	3361.7	3416.1	3470.6	3580.5	3691.7	3804.3
	S	2.3713	6.3957	7.2098	7.2887	7.3649	7.4388	7.5105	7.6482	7.7793	7.9047

	V	1.166	113.38	173.32	180.32	187.26	194.17	201.04	214.71	228.28	241.80
1750	U	876.234	2595.7	2949.3	2991.3	3033.4	3075.7	3118.2	3204.3	3291.8	3380.8
(205.72)	H	878.274	2794.1	3252.7	3306.9	3361.1	3415.5	3470.0	3580.0	3691.3	3803.9
	S	2.3846	6.3853	7.1955	7.2746	7.3509	7.4248	7.4965	7.6344	7.7656	7.8910
	V	1.168	110.32	168.39	175.20	181.97	188.69	195.38	208.68	221.89	235.03
1800	U	882.472	2596.3	2948.8	2990.8	3032.9	3075.2	3117.8	3203.9	3291.5	3380.5
(207.11)	H	884.574	2794.8	3251.9	3306.1	3360.4	3414.9	3469.5	3579.5	3690.9	3803.6
	S	2.3976	6.3751	7.1816	7.2608	7.3372	7.4112	7.4830	7.6209	7.7522	7.8777
	V	1.170	107.41	163.73	170.37	176.96	183.50	190.02	202.97	215.84	228.64
1850	U	888.585	2596.8	2948.2	2990.3	3032.4	3074.8	3117.4	3203.6	3291.1	3380.2
(208.47)	H	890.750	2795.5	3251.1	3305.4	3359.8	3414.3	3468.9	3579.1	3690.4	3803.2
	S	2.4103	6.3651	7.1681	7.2474	7.3239	7.3980	7.4698	7.6079	7.7392	7.8648
	V	1.172	104.65	159.30	165.78	172.21	178.59	184.94	197.57	210.11	222.58
1900	U	894.580	2597.3	2947.6	2989.7	3031.9	3074.3	3117.0	3203.2	3290.8	3380.0
(209.80)	H	896.807	2796.1	3250.3	3304.7	3359.1	3413.7	3468.4	3578.6	3690.0	3802.8
	S	2.4228	6.3554	7.1550	7.2344	7.3109	7.3851	7.4570	7.5951	7.7265	7.8522
	V	1.174	102.031	155.11	161.43	167.70	173.93	180.13	192.44	204.67	216.83
1950	U	900.461	2597.7	2947.0	2989.2	3031.5	3073.9	3116.6	3202.9	3290.5	3379.7
(211.10)	H	902.752	2796.7	3249.5	3304.0	3358.5	3413.1	3467.8	3578.1	3689.6	3802.5
	S	2.4349	6.3459	7.1421	7.2216	7.2983	7.3725	7.4445	7.5827	7.7142	7.8399
	V	1.177	99.536	151.13	157.30	163.42	169.51	175.55	187.57	199.50	211.36
2000	U	906.236	2598.2	2946.4	2988.7	3031.0	3073.5	3116.2	3202.5	3290.2	3379.4
(212.37)	H	908.589	2797.2	3248.7	3303.3	3357.8	3412.5	3467.3	3577.6	3689.2	3802.1
	S	2.4469	6.3366	7.1296	7.2092	7.2859	7.3602	7.4323	7.5706	7.7022	7.8279
	V	1.181	94.890	143.73	149.63	155.48	161.28	167.06	178.53	189.91	201.22
2100	U	917.479	2598.9	2945.3	2987.6	3030.0	3072.6	3115.3	3201.8	3289.6	3378.9
(214.85)	H	919.959	2798.2	3247.1	3301.8	3356.5	3411.3	3466.2	3576.7	3688.4	3801.4
	S	2.4700	6.3187	7.1053	7.1851	7.2621	7.3365	7.4087	7.5472	7.6789	7.8048
	V	1.185	90.652	137.00	142.65	148.25	153.81	159.34	170.30	181.19	192.00
2200	U	928.346	2599.6	2944.1	2986.6	3029.1	3071.7	3114.5	3201.1	3289.0	3378.3
(217.24)	H	930.953	2799.1	3245.5	3300.4	3355.2	3410.1	3465.1	3575.7	3687.6	3800.7
	S	2.4922	6.3015	7.0821	7.1621	7.2393	7.3139	7.3862	7.5249	7.6568	7.7827
	V	1.189	86.769	130.85	136.28	141.65	146.99	152.28	162.80	173.22	183.58
2300	U	938.866	2600.2	2942.9	2985.5	3028.1	3070.8	3113.7	3200.4	3288.3	3377.8
(219.55)	H	941.601	2799.8	3243.9	3299.0	3353.9	3408.9	3464.0	3574.8	3686.7	3800.0
	S	2.5136	6.2849	7.0598	7.1401	7.2174	7.2922	7.3646	7.5035	7.6355	7.7616

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	225 (498.15)	250 (523.15)	275 (548.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
2400	V	1.193	83.199	84.149	91.075	97.411	103.36	109.05	114.55	119.93	125.22
(221.78)	U	949.066	2600.7	2608.6	2665.6	2717.3	2765.4	2811.1	2855.4	2898.8	2941.7
	H	951.929	2800.4	2810.6	2884.2	2951.1	3013.4	3072.8	3130.4	3186.7	3242.3
	S	2.5343	6.2690	6.2894	6.4338	6.5586	6.6699	6.7714	6.8656	6.9542	7.0384
2500	V	1.197	79.905	80.210	86.985	93.154	98.925	104.43	109.75	114.94	120.04
(223.94)	U	958.969	2601.2	2603.8	2662.0	2714.5	2763.1	2809.3	2853.9	2897.5	2940.6
	H	961.962	2800.9	2804.3	2879.5	2947.4	3010.4	3070.4	3128.2	3184.8	3240.7
	S	2.5543	6.2536	6.2604	6.4077	6.5345	6.6470	6.7494	6.8442	6.9333	7.0178
2600	V	1.201	76.856	....	83.205	89.220	94.830	100.17	105.32	110.33	115.26
(226.04)	U	968.597	2601.5	....	2658.4	2711.7	2760.9	2807.4	2852.3	2896.1	2939.4
	H	971.720	2801.4	....	2874.7	2943.6	3007.4	3067.9	3126.1	3183.0	3239.0
	S	2.5736	6.2387	....	6.3823	6.5110	6.6249	6.7281	6.8236	6.9131	6.9979
2700	V	1.205	74.025	....	79.698	85.575	91.036	96.218	101.21	106.07	110.83
(228.07)	U	977.968	2601.8	....	2654.7	2708.8	2758.6	2805.6	2850.7	2894.8	2938.2
	H	981.222	2801.7	....	2869.9	2939.8	3004.4	3065.4	3124.0	3181.2	3237.4
	S	2.5924	6.2244	....	6.3575	6.4882	6.6034	6.7075	6.8036	6.8935	6.9787
2800	V	1.209	71.389	....	76.437	82.187	87.510	92.550	97.395	102.10	106.71
(230.05)	U	987.100	2602.1	....	2650.9	2705.9	2756.3	2803.7	2849.2	2893.4	2937.0
	H	990.485	2802.0	....	2864.9	2936.0	3001.3	3062.8	3121.9	3179.3	3235.8
	S	2.6106	6.2104	....	6.3331	6.4659	6.5824	6.6875	6.7842	6.8746	6.9601
2900	V	1.213	68.928	....	73.395	79.029	84.226	89.133	93.843	98.414	102.88
(231.97)	U	996.008	2602.3	....	2647.1	2702.9	2754.0	2801.8	2847.6	2892.0	2935.8
	H	999.524	2802.2	....	2859.9	2932.1	2998.2	3060.3	3119.7	3177.4	3234.1
	S	2.6283	6.1969	....	6.3092	6.4441	6.5621	6.6681	6.7654	6.8563	6.9421
3000	V	1.216	66.626	....	70.551	76.078	81.159	85.943	90.526	94.969	99.310
(233.84)	U	1004.7	2602.4	....	2643.2	2700.0	2751.6	2799.9	2846.0	2890.7	2934.6
	H	1008.4	2802.3	....	2854.8	2928.2	2995.1	3057.7	3117.5	3175.6	3232.5
	S	2.6455	6.1837	....	6.2857	6.4228	6.5422	6.6491	6.7471	6.8385	6.9246
3100	V	1.220	64.467	....	67.885	73.315	78.287	82.958	87.423	91.745	95.965
(235.67)	U	1013.2	2602.5	....	2639.2	2697.0	2749.2	2797.9	2844.3	2889.3	2933.4
	H	1017.0	2802.3	....	2849.6	2924.2	2991.9	3055.1	3115.4	3173.7	3230.8
	S	2.6623	6.1709	....	6.2626	6.4019	6.5227	6.6307	6.7294	6.8212	6.9077

3200 (237.45)	V	1.224	62.439	....	65.380	70.721	75.593	80.158	84.513	88.723	92.829
	U	1021.5	2602.5	....	2635.2	2693.9	2746.8	2796.0	2842.7	2887.9	2932.1
	H	1025.4	2802.3	....	2844.4	2920.2	2988.7	3052.5	3113.2	3171.8	3229.2
	S	2.6786	6.1585	....	6.2398	6.3815	6.5037	6.6127	6.7120	6.8043	6.8912
3300 (239.18)	V	1.227	60.529	....	63.021	68.282	73.061	77.526	81.778	85.883	89.883
	U	1029.7	2602.5	....	2631.1	2690.8	2744.4	2794.0	2841.1	2886.5	2930.9
	H	1033.7	2802.3	....	2839.0	2916.1	2985.5	3049.9	3110.9	3169.9	3227.5
	S	2.6945	6.1463	....	6.2173	6.3614	6.4851	6.5951	6.6952	6.7879	6.8752
3400 (240.88)	V	1.231	58.728	....	60.796	65.982	70.675	75.048	79.204	83.210	87.110
	U	1037.6	2602.5	....	2626.9	2687.7	2741.9	2792.0	2839.4	2885.1	2929.7
	H	1041.8	2802.1	....	2833.6	2912.0	2982.2	3047.2	3108.7	3168.0	3225.9
	S	2.7101	6.1344	....	6.1951	6.3416	6.4669	6.5779	6.6787	6.7719	6.8595
3500 (242.54)	V	1.235	57.025	....	58.693	63.812	68.424	72.710	76.776	80.689	84.494
	U	1045.4	2602.4	....	2622.7	2684.5	2739.5	2790.0	2837.8	2883.7	2928.4
	H	1049.8	2802.0	....	2828.1	2907.8	2979.0	3044.5	3106.5	3166.1	3224.2
	S	2.7253	6.1228	....	6.1732	6.3221	6.4491	6.5611	6.6626	6.7563	6.8443
3600 (244.16)	V	1.238	55.415	....	56.702	61.759	66.297	70.501	74.482	78.308	82.024
	U	1053.1	2602.2	....	2618.4	2681.3	2737.0	2788.0	2836.1	2882.3	2927.2
	H	1057.6	2801.7	....	2822.5	2903.6	2975.6	3041.8	3104.2	3164.2	3222.5
	S	2.7401	6.1115	....	6.1514	6.3030	6.4315	6.5446	6.6468	6.7411	6.8294
3700 (245.75)	V	1.242	53.888	....	54.812	59.814	64.282	68.410	72.311	76.055	79.687
	U	1060.6	2602.1	....	2614.0	2678.0	2734.4	2786.0	2834.4	2880.8	2926.0
	H	1065.2	2801.4	....	2816.8	2899.3	2972.3	3039.1	3102.0	3162.2	3220.8
	S	2.7547	6.1004	....	6.1299	6.2841	6.4143	6.5284	6.6314	6.7262	6.8149
3800 (247.31)	V	1.245	52.438	....	53.017	57.968	62.372	66.429	70.254	73.920	77.473
	U	1068.0	2601.9	....	2609.5	2674.7	2731.9	2783.9	2832.7	2879.4	2924.7
	H	1072.7	2801.1	....	2811.0	2895.0	2968.9	3036.4	3099.7	3160.3	3219.1
	S	2.7689	6.0896	....	6.1085	6.2654	6.3973	6.5126	6.6163	6.7117	6.8007
3900 (248.84)	V	1.249	51.061	....	51.308	56.215	60.558	64.547	68.302	71.894	75.372
	U	1075.3	2601.6	....	2605.0	2671.4	2729.3	2781.9	2831.0	2877.9	2923.5
	H	1080.1	2800.8	....	2805.1	2890.6	2965.5	3033.6	3097.4	3158.3	3217.4
	S	2.7828	6.0789	....	6.0872	6.2470	6.3806	6.4970	6.6015	6.6974	6.7868
4000 (250.33)	V	1.252	49.749	....	....	54.546	58.833	62.759	66.446	69.969	73.376
	U	1082.4	2601.3	....	....	2668.0	2726.7	2779.8	2829.3	2876.5	2922.2
	H	1087.4	2800.3	....	....	2886.1	2962.0	3030.8	3095.1	3156.4	3215.7
	S	2.7965	6.0685	....	....	6.2288	6.3642	6.4817	6.5870	6.6834	6.7733

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin) 425 (698.15)	450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
2400 (221.78)	V	1.193	83.199	130.44	135.61	140.73	145.82	150.88	155.91	165.92	175.86
	U	949.066	2600.7	2984.5	3027.1	3069.9	3112.9	3156.1	3199.6	3287.7	3377.2
	H	951.929	2800.4	3297.5	3352.6	3407.7	3462.9	3518.2	3573.8	3685.9	3799.3
	S	2.5343	6.2690	7.1189	7.1964	7.2713	7.3439	7.4144	7.4830	7.6152	7.7414
2500 (223.94)	V	1.197	79.905	125.07	130.04	134.97	139.87	144.74	149.58	159.21	168.76
	U	958.969	2601.2	2983.4	3026.2	3069.0	3112.1	3155.4	3198.9	3287.1	3376.7
	H	961.962	2800.9	3296.1	3351.3	3406.5	3461.7	3517.2	3572.9	3685.1	3798.6
	S	2.5543	6.2536	7.0986	7.1763	7.2513	7.3240	7.3946	7.4633	7.5956	7.7220
2600 (226.04)	V	1.201	76.856	120.11	124.91	129.66	134.38	139.07	143.74	153.01	162.21
	U	968.597	2601.5	2982.3	3025.2	3068.1	3111.2	3154.6	3198.2	3286.5	3376.1
	H	971.720	2801.4	3294.6	3349.9	3405.3	3460.6	3516.2	3571.9	3684.3	3797.9
	S	2.5736	6.2387	7.0789	7.1568	7.2320	7.3048	7.3755	7.4443	7.5768	7.7033
2700 (228.07)	V	1.205	74.025	115.52	120.15	124.74	129.30	133.82	138.33	147.27	156.14
	U	977.968	2601.8	2981.2	3024.2	3067.2	3110.4	3153.8	3197.5	3285.8	3375.6
	H	981.222	2801.7	3293.1	3348.6	3404.0	3459.5	3515.2	3571.0	3683.5	3797.1
	S	2.5924	6.2244	7.0600	7.1381	7.2134	7.2863	7.3571	7.4260	7.5587	7.6853
2800 (230.05)	V	1.209	71.389	111.25	115.74	120.17	124.58	128.95	133.30	141.94	150.50
	U	987.100	2602.1	2980.2	3023.2	3066.3	3109.6	3153.1	3196.8	3285.2	3375.0
	H	990.485	2802.0	3291.7	3347.3	3402.8	3458.4	3514.1	3570.0	3682.6	3796.4
	S	2.6106	6.2104	7.0416	7.1199	7.1954	7.2685	7.3394	7.4084	7.5412	7.6679
2900 (231.97)	V	1.213	68.928	107.28	111.62	115.92	120.18	124.42	128.62	136.97	145.26
	U	996.008	2602.3	2979.1	3022.3	3065.5	3108.8	3152.3	3196.1	3284.6	3374.5
	H	999.524	2802.2	3290.2	3346.0	3401.6	3457.3	3513.1	3569.1	3681.8	3795.7
	S	2.6283	6.1969	7.0239	7.1024	7.1780	7.2512	7.3222	7.3913	7.5243	7.6511
3000 (233.84)	V	1.216	66.626	103.58	107.79	111.95	116.08	120.18	124.26	132.34	140.36
	U	1004.7	2602.4	2978.0	3021.3	3064.6	3107.9	3151.5	3195.4	3284.0	3373.9
	H	1008.4	2802.3	3288.7	3344.6	3400.4	3456.2	3512.1	3568.1	3681.0	3795.0
	S	2.6455	6.1837	7.0067	7.0854	7.1612	7.2345	7.3056	7.3748	7.5079	7.6349
3100 (235.67)	V	1.220	64.467	100.11	104.20	108.24	112.24	116.22	120.17	128.01	135.78
	U	1013.2	2602.5	2976.9	3020.3	3063.7	3107.1	3150.8	3194.7	3283.3	3373.4
	H	1017.0	2802.3	3287.3	3343.3	3399.2	3455.1	3511.0	3567.2	3680.2	3794.3
	S	2.6623	6.1709	6.9900	7.0689	7.1448	7.2183	7.2895	7.3588	7.4920	7.6191

P (T sat)											
3200 (237.45)	V	1.224	62.439	96.859	100.83	104.76	108.65	112.51	116.34	123.95	131.48
	U	1021.5	2602.5	2975.9	3019.3	3062.8	3106.3	3150.0	3193.9	3282.7	3372.8
	H	1025.4	2802.3	3285.8	3342.0	3398.0	3454.0	3510.0	3566.2	3679.3	3793.6
	S	2.6786	6.1585	6.9738	7.0528	7.1290	7.2026	7.2739	7.3433	7.4767	7.6039
3300 (239.18)	V	1.227	60.529	93.805	97.668	101.49	105.27	109.02	112.74	120.13	127.45
	U	1029.7	2602.5	2974.8	3018.3	3061.9	3105.5	3149.2	3193.2	3282.1	3372.3
	H	1033.7	2802.3	3284.3	3340.6	3396.8	3452.8	3509.0	3565.3	3678.5	3792.9
	S	2.6945	6.1463	6.9580	7.0373	7.1136	7.1873	7.2588	7.3282	7.4618	7.5891
3400 (240.88)	V	1.231	58.728	90.930	94.692	98.408	102.09	105.74	109.36	116.54	123.65
	U	1037.6	2602.5	2973.7	3017.4	3061.0	3104.6	3148.4	3192.5	3281.5	3371.7
	H	1041.8	2802.1	3282.8	3339.3	3395.5	3451.7	3507.9	3564.3	3677.7	3792.1
	S	2.7101	6.1344	6.9426	7.0221	7.0986	7.1724	7.2440	7.3136	7.4473	7.5747
3500 (242.54)	V	1.235	57.025	88.220	91.886	95.505	99.088	102.64	106.17	113.15	120.07
	U	1045.4	2602.4	2972.6	3016.4	3060.1	3103.8	3147.7	3191.8	3280.8	3371.2
	H	1049.8	2802.0	3281.3	3338.0	3394.3	3450.6	3506.9	3563.4	3676.9	3791.4
	S	2.7253	6.1228	6.9277	7.0074	7.0840	7.1580	7.2297	7.2993	7.4332	7.5607
3600 (244.16)	V	1.238	55.415	85.660	89.236	92.764	96.255	99.716	103.15	109.96	116.69
	U	1053.1	2602.2	2971.5	3015.4	3059.2	3103.0	3146.9	3191.1	3280.2	3370.6
	H	1057.6	2801.7	3279.8	3336.6	3393.1	3449.5	3505.9	3562.4	3676.1	3790.7
	S	2.7401	6.1115	6.9131	6.9930	7.0698	7.1439	7.2157	7.2854	7.4195	7.5471
3700 (245.75)	V	1.242	53.888	83.238	86.728	90.171	93.576	96.950	100.30	106.93	113.49
	U	1060.6	2602.1	2970.4	3014.4	3058.2	3102.1	3146.1	3190.4	3279.6	3370.1
	H	1065.2	2801.4	3278.4	3335.3	3391.9	3448.4	3504.9	3561.5	3675.2	3790.0
	S	2.7547	6.1004	6.8989	6.9790	7.0559	7.1302	7.2021	7.2719	7.4061	7.5339
3800 (247.31)	V	1.245	52.438	80.944	84.353	87.714	91.038	94.330	97.596	104.06	110.46
	U	1068.0	2601.9	2969.3	3013.4	3057.3	3101.3	3145.4	3189.6	3279.0	3369.5
	H	1072.7	2801.1	3276.8	3333.9	3390.7	3447.2	3503.8	3560.5	3674.4	3789.3
	S	2.7689	6.0896	6.8849	6.9653	7.0424	7.1168	7.1888	7.2587	7.3931	7.5210
3900 (248.84)	V	1.249	51.061	78.767	82.099	85.383	88.629	91.844	95.033	101.35	107.59
	U	1075.3	2601.6	2968.2	3012.4	3056.4	3100.5	3144.6	3188.9	3278.3	3369.0
	H	1080.1	2800.8	3275.3	3332.6	3389.4	3446.1	3502.8	3559.5	3673.6	3788.6
	S	2.7828	6.0789	6.8713	6.9519	7.0292	7.1037	7.1759	7.2459	7.3804	7.5084
4000 (250.33)	V	1.252	49.749	76.698	79.958	83.169	86.341	89.483	92.598	98.763	104.86
	U	1082.4	2601.3	2967.0	3011.4	3055.5	3099.6	3143.8	3188.2	3277.7	3368.4
	H	1087.4	2800.3	3273.8	3331.2	3388.2	3445.0	3501.7	3558.6	3672.8	3787.9
	S	2.7965	6.0685	6.8581	6.9388	7.0163	7.0909	7.1632	7.2333	7.3680	7.4961

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	260 (533.15)	275 (548.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)	425 (698.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
4100	V	1.256	48.500	50.150	52.955	57.191	61.057	64.680	68.137	71.476	74.730
(251.80)	U	1089.4	2601.0	2624.6	2664.5	2724.0	2777.7	2827.6	2875.0	2920.9	2965.9
	H	1094.6	2799.9	2830.3	2881.6	2958.5	3028.0	3092.8	3154.4	3214.0	3272.3
	S	2.8099	6.0583	6.1157	6.2107	6.3480	6.4667	6.5727	6.6697	6.7600	6.8450
4200	V	1.259	47.307	48.654	51.438	55.625	59.435	62.998	66.392	69.667	72.856
(253.24)	U	1096.3	2600.7	2620.4	2661.0	2721.4	2775.6	2825.8	2873.6	2919.7	2964.8
	H	1101.6	2799.4	2824.8	2877.1	2955.0	3025.2	3090.4	3152.4	3212.3	3270.8
	S	2.8231	6.0482	6.0962	6.1929	6.3320	6.4519	6.5587	6.6563	6.7469	6.8323
4300	V	1.262	46.168	47.223	49.988	54.130	57.887	61.393	64.728	67.942	71.069
(254.66)	U	1103.1	2600.3	2616.2	2657.5	2718.7	2773.4	2824.1	2872.1	2918.4	2963.7
	H	1108.5	2798.9	2819.2	2872.4	2951.4	3022.3	3088.1	3150.4	3210.5	3269.3
	S	2.8360	6.0383	6.0768	6.1752	6.3162	6.4373	6.5450	6.6431	6.7341	6.8198
4400	V	1.266	45.079	45.853	48.601	52.702	56.409	59.861	63.139	66.295	69.363
(256.05)	U	1109.8	2599.9	2611.8	2653.9	2716.0	2771.3	2822.3	2870.6	2917.1	2962.5
	H	1115.4	2798.3	2813.6	2867.8	2947.8	3019.5	3085.7	3148.4	3208.8	3267.7
	S	2.8487	6.0286	6.0575	6.1577	6.3006	6.4230	6.5315	6.6301	6.7216	6.8076
4500	V	1.269	44.037	44.540	47.273	51.336	54.996	58.396	61.620	64.721	67.732
(257.41)	U	1116.4	2599.5	2607.4	2650.3	2713.2	2769.1	2820.5	2869.1	2915.8	2961.4
	H	1122.1	2797.7	2807.9	2863.0	2944.2	3016.6	3083.3	3146.4	3207.1	3266.2
	S	2.8612	6.0191	6.0382	6.1403	6.2852	6.4088	6.5182	6.6174	6.7093	6.7955
4600	V	1.272	43.038	43.278	46.000	50.027	53.643	56.994	60.167	63.215	66.172
(258.75)	U	1122.9	2599.1	2602.9	2646.6	2710.4	2766.9	2818.7	2867.6	2914.5	2960.3
	H	1128.8	2797.0	2802.0	2858.2	2940.5	3013.7	3080.9	3144.4	3205.3	3264.7
	S	2.8735	6.0097	6.0190	6.1230	6.2700	6.3949	6.5050	6.6049	6.6972	6.7838
4700	V	1.276	42.081	....	44.778	48.772	52.346	55.651	58.775	61.773	64.679
(260.07)	U	1129.3	2598.6	....	2642.9	2707.6	2764.7	2816.9	2866.1	2913.2	2959.1
	H	1135.3	2796.4	....	2853.3	2936.8	3010.7	3078.5	3142.3	3203.6	3263.1
	S	2.8855	6.0004	....	6.1058	6.2549	6.3811	6.4921	6.5926	6.6853	6.7722
4800	V	1.279	41.161	....	43.604	47.569	51.103	54.364	57.441	60.390	63.247
(261.37)	U	1135.6	2598.1	....	2639.1	2704.8	2762.5	2815.1	2864.6	2911.9	2958.0
	H	1141.8	2795.7	....	2848.4	2933.1	3007.8	3076.1	3140.3	3201.8	3261.6
	S	2.8974	5.9913	....	6.0887	6.2399	6.3675	6.4794	6.5805	6.6736	6.7608

4900 (262.65)	V	1.282	40.278	....	42.475	46.412	49.909	53.128	56.161	59.064	61.874
	U	1141.9	2597.6	....	2635.2	2701.9	2760.2	2813.3	2863.0	2910.6	2956.9
	H	1148.2	2794.9	....	2843.3	2929.3	3004.8	3073.6	3138.2	3200.0	3260.0
	S	2.9091	5.9823	....	6.0717	6.2252	6.3541	6.4669	6.5685	6.6621	6.7496
5000 (263.91)	V	1.286	39.429	....	41.388	45.301	48.762	51.941	54.932	57.791	60.555
	U	1148.0	2597.0	....	2631.3	2699.0	2758.0	2811.5	2861.5	2909.3	2955.7
	H	1154.5	2794.2	....	2838.2	2925.5	3001.8	3071.2	3136.2	3198.3	3258.5
	S	2.9206	5.9735	....	6.0547	6.2105	6.3408	6.4545	6.5568	6.6508	6.7386
5100 (265.15)	V	1.289	38.611	....	40.340	44.231	47.660	50.801	53.750	56.567	59.288
	U	1154.1	2596.5	....	2627.3	2696.1	2755.7	2809.6	2860.0	2908.0	2954.5
	H	1160.7	2793.4	....	2833.1	2921.7	2998.7	3068.7	3134.1	3196.5	3256.9
	S	2.9319	5.9648	....	6.0378	6.1960	6.3277	6.4423	6.5452	6.6396	6.7278
5200 (266.37)	V	1.292	37.824	....	39.330	43.201	46.599	49.703	52.614	55.390	58.070
	U	1160.1	2595.9	....	2623.3	2693.1	2753.4	2807.8	2858.4	2906.7	2953.4
	H	1166.8	2792.6	....	2827.8	2917.8	2995.7	3066.2	3132.0	3194.7	3255.4
	S	2.9431	5.9561	....	6.0210	6.1815	6.3147	6.4302	6.5338	6.6287	6.7172
5300 (267.58)	V	1.296	37.066	....	38.354	42.209	45.577	48.647	51.520	54.257	56.897
	U	1166.1	2595.3	....	2619.2	2690.1	2751.0	2805.9	2856.9	2905.3	2952.2
	H	1172.9	2791.7	....	2822.5	2913.8	2992.6	3063.7	3129.9	3192.9	3253.8
	S	2.9541	5.9476	....	6.0041	6.1672	6.3018	6.4183	6.5225	6.6179	6.7067
5400 (268.76)	V	1.299	36.334	....	37.411	41.251	44.591	47.628	50.466	53.166	55.768
	U	1171.9	2594.6	....	2615.0	2687.1	2748.7	2804.0	2855.3	2904.0	2951.1
	H	1178.9	2790.8	....	2817.0	2909.8	2989.5	3061.2	3127.8	3191.1	3252.2
	S	2.9650	5.9392	....	5.9873	6.1530	6.2891	6.4066	6.5114	6.6072	6.6963
5500 (269.93)	V	1.302	35.628	....	36.499	40.327	43.641	46.647	49.450	52.115	54.679
	U	1177.7	2594.0	....	2610.8	2684.0	2746.3	2802.1	2853.7	2902.7	2949.9
	H	1184.9	2789.9	....	2811.5	2905.8	2986.4	3058.7	3125.7	3189.3	3250.6
	S	2.9757	5.9309	....	5.9705	6.1388	6.2765	6.3949	6.5004	6.5967	6.6862
5600 (271.09)	V	1.306	34.946	....	35.617	39.434	42.724	45.700	48.470	51.100	53.630
	U	1183.5	2593.3	....	2606.5	2680.9	2744.0	2800.2	2852.1	2901.3	2948.7
	H	1190.8	2789.0	....	2805.9	2901.7	2983.2	3056.1	3123.6	3187.5	3249.0
	S	2.9863	5.9227	....	5.9537	6.1248	6.2640	6.3834	6.4896	6.5863	6.6761
5700 (272.22)	V	1.309	34.288	....	34.761	38.571	41.838	44.785	47.525	50.121	52.617
	U	1189.1	2592.6	....	2602.1	2677.8	2741.6	2798.3	2850.5	2899.9	2947.5
	H	1196.6	2788.0	....	2800.2	2897.6	2980.0	3053.5	3121.4	3185.6	3247.5
	S	2.9968	5.9146	....	5.9369	6.1108	6.2516	6.3720	6.4789	6.5761	6.6663

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	575 (848.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
4100 (251.80)	V	1.256	48.500	77.921	81.062	84.165	87.236	90.281	93.303	96.306	102.26
	U	1089.4	2601.0	3010.4	3054.6	3098.8	3143.0	3187.5	3232.1	3277.1	3367.9
	H	1094.6	2799.9	3329.9	3387.0	3443.9	3500.7	3557.6	3614.7	3671.9	3787.1
	S	2.8099	6.0583	6.9260	7.0037	7.0785	7.1508	7.2210	7.2893	7.3558	7.4842
4200 (253.24)	V	1.259	47.307	75.981	79.056	82.092	85.097	88.075	91.030	93.966	99.787
	U	1096.3	2600.7	3009.4	3053.7	3097.9	3142.3	3186.8	3231.5	3276.5	3367.3
	H	1101.6	2799.4	3328.5	3385.7	3442.7	3499.7	3556.7	3613.8	3671.1	3786.4
	S	2.8231	6.0482	6.9135	6.9913	7.0662	7.1387	7.2090	7.2774	7.3440	7.4724
4300 (254.66)	V	1.262	46.168	74.131	77.143	80.116	83.057	85.971	88.863	91.735	97.428
	U	1103.1	2600.3	3008.4	3052.8	3097.1	3141.5	3186.0	3230.8	3275.8	3366.8
	H	1108.5	2798.9	3327.1	3384.5	3441.6	3498.6	3555.7	3612.9	3670.3	3785.7
	S	2.8360	6.0383	6.9012	6.9792	7.0543	7.1269	7.1973	7.2658	7.3324	7.4610
4400 (256.05)	V	1.266	45.079	72.365	75.317	78.229	81.110	83.963	86.794	89.605	95.177
	U	1109.8	2599.9	3007.4	3051.9	3096.3	3140.7	3185.3	3230.1	3275.2	3366.2
	H	1115.4	2798.3	3325.8	3383.3	3440.5	3497.6	3554.7	3612.0	3669.5	3785.0
	S	2.8487	6.0286	6.8892	6.9674	7.0426	7.1153	7.1858	7.2544	7.3211	7.4498
4500 (257.41)	V	1.269	44.037	70.677	73.572	76.427	79.249	82.044	84.817	87.570	93.025
	U	1116.4	2599.5	3006.3	3050.9	3095.4	3139.9	3184.6	3229.5	3274.6	3365.7
	H	1122.1	2797.7	3324.4	3382.0	3439.3	3496.6	3553.8	3611.1	3668.6	3784.3
	S	2.8612	6.0191	6.8774	6.9558	7.0311	7.1040	7.1746	7.2432	7.3100	7.4388
4600 (258.75)	V	1.272	43.038	69.063	71.903	74.702	77.469	80.209	82.926	85.623	90.967
	U	1122.9	2599.1	3005.3	3050.0	3094.6	3139.2	3183.9	3228.8	3273.9	3365.1
	H	1128.8	2797.0	3323.0	3380.8	3438.2	3495.5	3552.8	3610.2	3667.8	3783.6
	S	2.8735	6.0097	6.8659	6.9444	7.0199	7.0928	7.1636	7.2323	7.2991	7.4281
4700 (260.07)	V	1.276	42.081	67.517	70.304	73.051	75.765	78.452	81.116	83.760	88.997
	U	1129.3	2598.6	3004.3	3049.1	3093.7	3138.4	3183.1	3228.1	3273.3	3364.6
	H	1135.3	2796.4	3321.6	3379.5	3437.1	3494.5	3551.9	3609.3	3667.0	3782.9
	S	2.8855	6.0004	6.8545	6.9332	7.0089	7.0819	7.1527	7.2215	7.2885	7.4176
4800 (261.37)	V	1.279	41.161	66.036	68.773	71.469	74.132	76.768	79.381	81.973	87.109
	U	1135.6	2598.1	3003.3	3048.2	3092.9	3137.6	3182.4	3227.4	3272.7	3364.0
	H	1141.8	2795.7	3320.3	3378.3	3435.9	3493.4	3550.9	3608.5	3666.2	3782.1
	S	2.8974	5.9913	6.8434	6.9223	6.9981	7.0712	7.1422	7.2110	7.2781	7.4072

4900 (262.65)	V	1.282	40.278	64.615	67.303	69.951	72.565	75.152	77.716	80.260	85.298
	U	1141.9	2597.6	3002.3	3047.2	3092.0	3136.8	3181.7	3226.8	3272.0	3363.5
	H	1148.2	2794.9	3318.9	3377.0	3434.8	3492.4	3549.9	3607.6	3665.3	3781.4
	S	2.9091	5.9823	6.8324	6.9115	6.9874	7.0607	7.1318	7.2007	7.2678	7.3971
5000 (263.91)	V	1.286	39.429	63.250	65.893	68.494	71.061	73.602	76.119	78.616	83.559
	U	1148.0	2597.0	3001.2	3046.3	3091.2	3136.0	3181.0	3226.1	3271.4	3362.9
	H	1154.5	2794.2	3317.5	3375.8	3433.7	3491.3	3549.0	3606.7	3664.5	3780.7
	S	2.9206	5.9735	6.8217	6.9009	6.9770	7.0504	7.1215	7.1906	7.2578	7.3872
5100 (265.15)	V	1.289	38.611	61.940	64.537	67.094	69.616	72.112	74.584	77.035	81.888
	U	1154.1	2596.5	3000.2	3045.4	3090.3	3135.3	3180.2	3225.4	3270.8	3362.4
	H	1160.7	2793.4	3316.1	3374.5	3432.5	3490.3	3548.0	3605.8	3663.7	3780.0
	S	2.9319	5.9648	6.8111	6.8905	6.9668	7.0403	7.1115	7.1807	7.2479	7.3775
5200 (266.37)	V	1.292	37.824	60.679	63.234	65.747	68.227	70.679	73.108	75.516	80.282
	U	1160.1	2595.9	2999.2	3044.5	3089.5	3134.5	3179.5	3224.7	3270.2	3361.8
	H	1166.8	2792.6	3314.7	3373.3	3431.4	3489.3	3547.1	3604.9	3662.8	3779.3
	S	2.9431	5.9561	6.8007	6.8803	6.9567	7.0304	7.1017	7.1709	7.2382	7.3679
5300 (267.58)	V	1.296	37.066	59.466	61.980	64.452	66.890	69.300	71.687	74.054	78.736
	U	1166.1	2595.3	2998.2	3043.5	3088.6	3133.7	3178.8	3224.1	3269.5	3361.3
	H	1172.9	2791.7	3313.3	3372.0	3430.2	3488.2	3546.1	3604.0	3662.0	3778.6
	S	2.9541	5.9476	6.7905	6.8703	6.9468	7.0206	7.0920	7.1613	7.2287	7.3585
5400 (268.76)	V	1.299	36.334	58.297	60.772	63.204	65.603	67.973	70.320	72.646	77.248
	U	1171.9	2594.6	2997.1	3042.6	3087.8	3132.9	3178.1	3223.4	3268.9	3360.7
	H	1178.9	2790.8	3311.9	3370.8	3429.1	3487.2	3545.1	3603.1	3661.2	3777.8
	S	2.9650	5.9392	6.7804	6.8604	6.9371	7.0110	7.0825	7.1519	7.2194	7.3493
5500 (269.93)	V	1.302	35.628	57.171	59.608	62.002	64.362	66.694	69.002	71.289	75.814
	U	1177.7	2594.0	2996.1	3041.7	3086.9	3132.1	3177.3	3222.7	3268.3	3360.2
	H	1184.9	2789.9	3310.5	3369.5	3427.9	3486.1	3544.2	3602.2	3660.4	3777.1
	S	2.9757	5.9309	6.7705	6.8507	6.9275	7.0015	7.0731	7.1426	7.2102	7.3402
5600 (271.09)	V	1.306	34.946	56.085	58.486	60.843	63.165	65.460	67.731	69.981	74.431
	U	1183.5	2593.3	2995.0	3040.7	3086.1	3131.3	3176.6	3222.0	3267.6	3359.6
	H	1190.8	2789.0	3309.1	3368.2	3426.8	3485.1	3543.2	3601.3	3659.5	3776.4
	S	2.9863	5.9227	6.7607	6.8411	6.9181	6.9922	7.0639	7.1335	7.2011	7.3313
5700 (272.22)	V	1.309	34.288	55.038	57.403	59.724	62.011	64.270	66.504	68.719	73.096
	U	1189.1	2592.6	2994.0	3039.8	3085.2	3130.5	3175.9	3221.3	3267.0	3359.1
	H	1196.6	2788.0	3307.7	3367.0	3425.6	3484.0	3542.2	3600.4	3658.7	3775.7
	S	2.9968	5.9146	6.7511	6.8316	6.9088	6.9831	7.0549	7.1245	7.1923	7.3226

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	280 (553.15)	290 (563.15)	300 (573.15)	325 (598.15)	350 (623.15)	375 (648.15)	400 (673.15)	425 (698.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
5800	V	1.312	33.651	34.756	36.301	37.736	40.982	43.902	46.611	49.176	51.638
(273.35)	U	1194.7	2591.9	2614.4	2645.7	2674.6	2739.1	2796.3	2848.9	2898.6	2946.4
	H	1202.3	2787.0	2816.0	2856.3	2893.5	2976.8	3051.0	3119.3	3183.8	3245.9
	S	3.0071	5.9066	5.9592	6.0314	6.0969	6.2393	6.3608	6.4683	6.5660	6.6565
5900	V	1.315	33.034	33.953	35.497	36.928	40.154	43.048	45.728	48.262	50.693
(274.46)	U	1200.3	2591.1	2610.2	2642.1	2671.4	2736.7	2794.4	2847.3	2897.2	2945.2
	H	1208.0	2786.0	2810.5	2851.5	2889.3	2973.6	3048.4	3117.1	3182.0	3244.3
	S	3.0172	5.8986	5.9431	6.0166	6.0830	6.2272	6.3496	6.4578	6.5560	6.6469
6000	V	1.319	32.438	33.173	34.718	36.145	39.353	42.222	44.874	47.379	49.779
(275.55)	U	1205.8	2590.4	2605.9	2638.4	2668.1	2734.2	2792.4	2845.7	2895.8	2944.0
	H	1213.7	2785.0	2804.9	2846.7	2885.0	2970.4	3045.8	3115.0	3180.1	3242.6
	S	3.0273	5.8908	5.9270	6.0017	6.0692	6.2151	6.3386	6.4475	6.5462	6.6374
6100	V	1.322	31.860	32.415	33.962	35.386	38.577	41.422	44.048	46.524	48.895
(276.63)	U	1211.2	2589.6	2601.5	2634.6	2664.8	2731.7	2790.4	2844.1	2894.5	2942.8
	H	1219.3	2783.9	2799.3	2841.8	2880.7	2967.1	3043.1	3112.8	3178.3	3241.0
	S	3.0372	5.8830	5.9108	5.9869	6.0555	6.2031	6.3277	6.4373	6.5364	6.6280
6200	V	1.325	31.300	31.679	33.227	34.650	37.825	40.648	43.248	45.697	48.039
(277.70)	U	1216.6	2588.8	2597.1	2630.8	2661.5	2729.2	2788.5	2842.4	2893.1	2941.6
	H	1224.8	2782.9	2793.5	2836.8	2876.3	2963.8	3040.5	3110.6	3176.4	3239.4
	S	3.0471	5.8753	5.8946	5.9721	6.0418	6.1911	6.3168	6.4272	6.5268	6.6188
6300	V	1.328	30.757	30.962	32.514	33.935	37.097	39.898	42.473	44.895	47.210
(278.75)	U	1221.9	2588.0	2592.6	2626.9	2658.1	2726.7	2786.5	2840.8	2891.7	2940.4
	H	1230.3	2781.8	2787.6	2831.7	2871.9	2960.4	3037.8	3108.4	3174.5	3237.8
	S	3.0568	5.8677	5.8783	5.9573	6.0281	6.1793	6.3061	6.4172	6.5173	6.6096
6400	V	1.332	30.230	30.265	31.821	33.241	36.390	39.170	41.722	44.119	46.407
(279.79)	U	1227.2	2587.2	2587.9	2623.0	2654.7	2724.2	2784.4	2839.1	2890.3	2939.2
	H	1235.7	2780.6	2781.6	2826.6	2867.5	2957.1	3035.1	3106.2	3172.7	3236.2
	S	3.0664	5.8601	5.8619	5.9425	6.0144	6.1675	6.2955	6.4072	6.5079	6.6006
6500	V	1.335	29.719	....	31.146	32.567	35.704	38.465	40.994	43.366	45.629
(280.82)	U	1232.5	2586.3	....	2619.0	2651.2	2721.6	2782.4	2837.5	2888.9	2938.0
	H	1241.1	2779.5	....	2821.4	2862.9	2953.7	3032.4	3103.9	3170.8	3234.5
	S	3.0759	5.8527	....	5.9277	6.0008	6.1558	6.2849	6.3974	6.4986	6.5917

	V	1.338	29.223	....	30.490	31.911	35.038	37.781	40.287	42.636	44.874
6600	U	1237.6	2585.5	....	2614.9	2647.7	2719.0	2780.4	2835.8	2887.5	2936.7
(281.84)	H	1246.5	2778.3	....	2816.1	2858.4	2950.2	3029.7	3101.7	3168.9	3232.9
	S	3.0853	5.8452	....	5.9129	5.9872	6.1442	6.2744	6.3877	6.4894	6.5828
	V	1.342	28.741	....	29.850	31.273	34.391	37.116	39.601	41.927	44.141
6700	U	1242.8	2584.6	....	2610.8	2644.2	2716.4	2778.3	2834.1	2886.1	2935.5
(282.84)	H	1251.8	2777.1	....	2810.8	2853.7	2946.8	3027.0	3099.5	3167.0	3231.3
	S	3.0946	5.8379	....	5.8980	5.9736	6.1326	6.2640	6.3781	6.4803	6.5741
	V	1.345	28.272	....	29.226	30.652	33.762	36.470	38.935	41.239	43.430
6800	U	1247.9	2583.7	....	2606.6	2640.6	2713.7	2776.2	2832.4	2884.7	2934.3
(283.84)	H	1257.0	2775.9	....	2805.3	2849.0	2943.3	3024.2	3097.2	3165.1	3229.6
	S	3.1038	5.8306	....	5.8830	5.9599	6.1211	6.2537	6.3686	6.4713	6.5655
	V	1.351	27.373	....	28.024	29.457	32.556	35.233	37.660	39.922	42.068
7000	U	1258.0	2581.8	....	2597.9	2633.2	2708.4	2772.1	2829.0	2881.8	2931.8
(285.79)	H	1267.4	2773.5	....	2794.1	2839.4	2936.3	3018.7	3092.7	3161.2	3226.3
	S	3.1219	5.8162	....	5.8530	5.9327	6.0982	6.2333	6.3497	6.4536	6.5485
	V	1.358	26.522	....	26.878	28.321	31.413	34.063	36.454	38.676	40.781
7200	U	1267.9	2579.9	....	2589.0	2625.6	2702.9	2767.8	2825.6	2878.9	2929.4
(287.70)	H	1277.6	2770.9	....	2782.5	2829.5	2929.1	3013.1	3088.1	3157.4	3223.0
	S	3.1397	5.8020	....	5.8226	5.9054	6.0755	6.2132	6.3312	6.4362	6.5319
	V	1.364	25.715	....	25.781	27.238	30.328	32.954	35.312	37.497	39.564
7400	U	1277.6	2578.0	....	2579.7	2617.8	2697.3	2763.5	2822.1	2876.0	2926.9
(289.57)	H	1287.7	2768.3	....	2770.5	2819.3	2921.8	3007.4	3083.4	3153.5	3219.6
	S	3.1571	5.7880	....	5.7919	5.8779	6.0530	6.1933	6.3130	6.4190	6.5156
	V	1.371	24.949	....	....	26.204	29.297	31.901	34.229	36.380	38.409
7600	U	1287.2	2575.9	....	....	2609.7	2691.7	2759.2	2818.6	2873.1	2924.3
(291.41)	H	1297.6	2765.5	....	....	2808.8	2914.3	3001.6	3078.7	3149.6	3216.3
	S	3.1742	5.7742	....	....	5.8503	6.0306	6.1737	6.2950	6.4022	6.4996
	V	1.378	24.220	....	....	25.214	28.315	30.900	33.200	35.319	37.314
7800	U	1296.7	2573.8	....	....	2601.3	2685.9	2754.8	2815.1	2870.1	2921.8
(293.21)	H	1307.4	2762.8	....	....	2798.0	2906.7	2995.8	3074.0	3145.6	3212.9
	S	3.1911	5.7605	....	....	5.8224	6.0082	6.1542	6.2773	6.3857	6.4839
	V	1.384	23.525	....	....	24.264	27.378	29.948	32.222	34.310	36.273
8000	U	1306.0	2571.7	....	....	2592.7	2679.9	2750.3	2811.5	2867.1	2919.3
(294.97)	H	1317.1	2759.9	....	....	2786.8	2899.0	2989.9	3069.2	3141.6	3209.5
	S	3.2076	5.7471	....	....	5.7942	5.9860	6.1349	6.2599	6.3694	6.4684

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin) 450 (723.15)	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	575 (848.15)	600 (873.15)	650 (923.15)
	V	1.312	33.651	54.026	56.357	58.644	60.896	63.120	65.320	67.500	71.807
5800	U	1194.7	2591.9	2992.9	3038.8	3084.4	3129.8	3175.2	3220.7	3266.4	3358.5
(273.35)	H	1202.3	2787.0	3306.3	3365.7	3424.5	3483.0	3541.2	3599.5	3657.9	3775.0
	S	3.0071	5.9066	6.7416	6.8223	6.8996	6.9740	7.0460	7.1157	7.1835	7.3139
	V	1.315	33.034	53.048	55.346	57.600	59.819	62.010	64.176	66.322	70.563
5900	U	1200.3	2591.1	2991.9	3037.9	3083.5	3129.0	3174.4	3220.0	3265.7	3357.9
(274.46)	H	1208.0	2786.0	3304.9	3364.4	3423.3	3481.9	3540.3	3598.6	3657.0	3774.3
	S	3.0172	5.8986	6.7322	6.8132	6.8906	6.9652	7.0372	7.1070	7.1749	7.3054
	V	1.319	32.438	52.103	54.369	56.592	58.778	60.937	63.071	65.184	69.359
6000	U	1205.8	2590.4	2990.8	3036.9	3082.6	3128.2	3173.7	3219.3	3265.1	3357.4
(275.55)	H	1213.7	2785.0	3303.5	3363.2	3422.2	3480.8	3539.3	3597.7	3656.2	3773.5
	S	3.0273	5.8908	6.7230	6.8041	6.8818	6.9564	7.0285	7.0985	7.1664	7.2971
	V	1.322	31.860	51.189	53.424	55.616	57.771	59.898	62.001	64.083	68.196
6100	U	1211.2	2589.6	2989.8	3036.0	3081.8	3127.4	3173.0	3218.6	3264.5	3356.8
(276.63)	H	1219.3	2783.9	3302.0	3361.9	3421.0	3479.8	3538.3	3596.8	3655.4	3772.8
	S	3.0372	5.8830	6.7139	6.7952	6.8730	6.9478	7.0200	7.0900	7.1581	7.2889
	V	1.325	31.300	50.304	52.510	54.671	56.797	58.894	60.966	63.018	67.069
6200	U	1216.6	2588.8	2988.7	3035.0	3080.9	3126.6	3172.2	3218.0	3263.8	3356.3
(277.70)	H	1224.8	2782.9	3300.6	3360.6	3419.9	3478.7	3537.4	3595.9	3654.5	3772.1
	S	3.0471	5.8753	6.7049	6.7864	6.8644	6.9393	7.0116	7.0817	7.1498	7.2808
	V	1.328	30.757	49.447	51.624	53.757	55.853	57.921	59.964	61.986	65.979
6300	U	1221.9	2588.0	2987.7	3034.1	3080.1	3125.8	3171.5	3217.3	3263.2	3355.7
(278.75)	H	1230.3	2781.8	3299.2	3359.3	3418.7	3477.7	3536.4	3595.0	3653.7	3771.4
	S	3.0568	5.8677	6.6960	6.7778	6.8559	6.9309	7.0034	7.0735	7.1417	7.2728
	V	1.332	30.230	48.617	50.767	52.871	54.939	56.978	58.993	60.987	64.922
6400	U	1227.2	2587.2	2986.6	3033.1	3079.2	3125.0	3170.8	3216.6	3262.6	3355.2
(279.79)	H	1235.7	2780.6	3297.7	3358.0	3417.6	3476.6	3535.4	3594.1	3652.9	3770.7
	S	3.0664	5.8601	6.6872	6.7692	6.8475	6.9226	6.9952	7.0655	7.1337	7.2649
	V	1.335	29.719	47.812	49.935	52.012	54.053	56.065	58.052	60.018	63.898
6500	U	1232.5	2586.3	2985.5	3032.2	3078.3	3124.2	3170.0	3215.9	3261.9	3354.6
(280.82)	H	1241.1	2779.5	3296.3	3356.8	3416.4	3475.6	3534.4	3593.2	3652.1	3770.0
	S	3.0759	5.8527	6.6786	6.7608	6.8392	6.9145	6.9871	7.0575	7.1258	7.2572

6600	V	1.338	29.223	47.031	49.129	51.180	53.194	55.179	57.139	59.079	62.905
(281.84)	U	1237.6	2585.5	2984.5	3031.2	3077.4	3123.4	3169.3	3215.2	3261.3	3354.1
	H	1246.5	2778.3	3294.9	3355.5	3415.2	3474.5	3533.5	3592.3	3651.2	3769.2
	S	3.0853	5.8452	6.6700	6.7524	6.8310	6.9064	6.9792	7.0497	7.1181	7.2495
6700	V	1.342	28.741	46.274	48.346	50.372	52.361	54.320	56.254	58.168	61.942
(282.84)	U	1242.8	2584.6	2983.4	3030.3	3076.6	3122.6	3168.6	3214.5	3260.7	3353.5
	H	1251.8	2777.1	3293.4	3354.2	3414.1	3473.4	3532.5	3591.4	3650.4	3768.5
	S	3.0946	5.8379	6.6616	6.7442	6.8229	6.8985	6.9714	7.0419	7.1104	7.2420
6800	V	1.345	28.272	45.539	47.587	49.588	51.552	53.486	55.395	57.283	61.007
(283.84)	U	1247.9	2583.7	2982.3	3029.3	3075.7	3121.8	3167.8	3213.9	3260.0	3353.0
	H	1257.0	2775.9	3292.0	3352.9	3412.9	3472.4	3531.5	3590.5	3649.6	3767.8
	S	3.1038	5.8306	6.6532	6.7361	6.8150	6.8907	6.9636	7.0343	7.1028	7.2345
7000	V	1.351	27.373	44.131	46.133	48.086	50.003	51.889	53.750	55.590	59.217
(285.79)	U	1258.0	2581.8	2980.1	3027.4	3074.0	3120.2	3166.3	3212.5	3258.8	3351.9
	H	1267.4	2773.5	3289.1	3350.3	3410.6	3470.2	3529.6	3588.7	3647.9	3766.4
	S	3.1219	5.8162	6.6368	6.7201	6.7993	6.8753	6.9485	7.0193	7.0880	7.2200
7200	V	1.358	26.522	42.802	44.759	46.668	48.540	50.381	52.197	53.991	57.527
(287.70)	U	1267.9	2579.9	2978.0	3025.4	3072.2	3118.6	3164.9	3211.1	3257.5	3350.7
	H	1277.6	2770.9	3286.1	3347.7	3408.2	3468.1	3527.6	3586.9	3646.2	3764.9
	S	3.1397	5.8020	6.6208	6.7044	6.7840	6.8602	6.9337	7.0047	7.0735	7.2058
7400	V	1.364	25.715	41.544	43.460	45.327	47.156	48.954	50.727	52.478	55.928
(289.57)	U	1277.6	2578.0	2975.8	3023.5	3070.4	3117.0	3163.4	3209.8	3256.2	3349.6
	H	1287.7	2768.3	3283.2	3345.1	3405.9	3466.0	3525.7	3585.1	3644.5	3763.5
	S	3.1571	5.7880	6.6050	6.6892	6.7691	6.8456	6.9192	6.9904	7.0594	7.1919
7600	V	1.371	24.949	40.351	42.228	44.056	45.845	47.603	49.335	51.045	54.413
(291.41)	U	1287.2	2575.9	2973.6	3021.5	3068.7	3115.4	3161.9	3208.4	3254.9	3348.5
	H	1297.6	2765.5	3280.3	3342.5	3403.5	3463.8	3523.7	3583.3	3642.9	3762.1
	S	3.1742	5.7742	6.5896	6.6742	6.7545	6.8312	6.9051	6.9765	7.0457	7.1784
7800	V	1.378	24.220	39.220	41.060	42.850	44.601	46.320	48.014	49.686	52.976
(293.21)	U	1296.7	2573.8	2971.4	3019.6	3066.9	3113.8	3160.4	3207.0	3253.7	3347.4
	H	1307.4	2762.8	3277.3	3339.8	3401.1	3461.7	3521.7	3581.5	3641.2	3760.6
	S	3.1911	5.7605	6.5745	6.6596	6.7402	6.8172	6.8913	6.9629	7.0322	7.1652
8000	V	1.384	23.525	38.145	39.950	41.704	43.419	45.102	46.759	48.394	51.611
(294.97)	U	1306.0	2571.7	2969.2	3017.6	3065.1	3112.2	3158.9	3205.6	3252.4	3346.3
	H	1317.1	2759.9	3274.3	3337.2	3398.8	3459.5	3519.7	3579.7	3639.5	3759.2
	S	3.2076	5.7471	6.5597	6.6452	6.7262	6.8035	6.8778	6.9496	7.0191	7.1523

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	300 (573.15)	320 (593.15)	340 (613.15)	360 (633.15)	380 (653.15)	400 (673.15)	425 (698.15)	450 (723.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
8200 (296.70)	V	1.391	22.863	23.350	25.916	28.064	29.968	31.715	33.350	35.282	37.121
	U	1315.2	2569.5	2583.7	2657.7	2718.5	2771.5	2819.5	2864.1	2916.7	2966.9
	H	1326.6	2757.0	2775.2	2870.2	2948.6	3017.2	3079.5	3137.6	3206.0	3271.3
	S	3.2239	5.7338	5.7656	5.9288	6.0588	6.1689	6.2659	6.3534	6.4532	6.5452
8400 (298.39)	V	1.398	22.231	22.469	25.058	27.203	29.094	30.821	32.435	34.337	36.147
	U	1324.3	2567.2	2574.4	2651.1	2713.4	2767.3	2816.0	2861.1	2914.1	2964.7
	H	1336.1	2754.0	2763.1	2861.6	2941.9	3011.7	3074.8	3133.5	3202.6	3268.3
	S	3.2399	5.7207	5.7366	5.9056	6.0388	6.1509	6.2491	6.3376	6.4383	6.5309
8600 (300.06)	V	1.404	21.627	....	24.236	26.380	28.258	29.968	31.561	33.437	35.217
	U	1333.3	2564.9	....	2644.3	2708.1	2763.1	2812.4	2858.0	2911.5	2962.4
	H	1345.4	2750.9	....	2852.7	2935.0	3006.1	3070.1	3129.4	3199.1	3265.3
	S	3.2557	5.7076	....	5.8823	6.0189	6.1330	6.2326	6.3220	6.4236	6.5168
8800 (301.70)	V	1.411	21.049	....	23.446	25.592	27.459	29.153	30.727	32.576	34.329
	U	1342.2	2562.6	....	2637.3	2702.8	2758.8	2808.8	2854.9	2908.9	2960.1
	H	1354.6	2747.8	....	2843.6	2928.0	3000.4	3065.3	3125.3	3195.6	3262.2
	S	3.2713	5.6948	....	5.8590	5.9990	6.1152	6.2162	6.3067	6.4092	6.5030
9000 (303.31)	V	1.418	20.495	....	22.685	24.836	26.694	28.372	29.929	31.754	33.480
	U	1351.0	2560.1	....	2630.1	2697.4	2754.4	2805.2	2851.8	2906.3	2957.8
	H	1363.7	2744.6	....	2834.3	2920.9	2994.7	3060.5	3121.2	3192.0	3259.2
	S	3.2867	5.6820	....	5.8355	5.9792	6.0976	6.2000	6.2915	6.3949	6.4894
9200 (304.89)	V	1.425	19.964	....	21.952	24.110	25.961	27.625	29.165	30.966	32.668
	U	1359.7	2557.7	....	2622.7	2691.9	2750.0	2801.5	2848.7	2903.6	2955.5
	H	1372.8	2741.3	....	2824.7	2913.7	2988.9	3055.7	3117.0	3188.5	3256.1
	S	3.3018	5.6694	....	5.8118	5.9594	6.0801	6.1840	6.2765	6.3808	6.4760
9400 (306.44)	V	1.432	19.455	....	21.245	23.412	25.257	26.909	28.433	30.212	31.891
	U	1368.2	2555.2	....	2615.1	2686.3	2745.6	2797.8	2845.5	2900.9	2953.2
	H	1381.7	2738.0	....	2814.8	2906.3	2983.0	3050.7	3112.8	3184.9	3253.0
	S	3.3168	5.6568	....	5.7879	5.9397	6.0627	6.1681	6.2617	6.3669	6.4628
9600 (307.97)	V	1.439	18.965	....	20.561	22.740	24.581	26.221	27.731	29.489	31.145
	U	1376.7	2552.6	....	2607.3	2680.5	2741.0	2794.1	2842.3	2898.2	2950.9
	H	1390.6	2734.7	....	2804.7	2898.8	2977.0	3045.8	3108.5	3181.3	3249.9
	S	3.3315	5.6444	....	5.7637	5.9199	6.0454	6.1524	6.2470	6.3532	6.4498

	V	1.446	18.494	....	19.899	22.093	23.931	25.561	27.056	28.795	30.429
9800	U	1385.2	2550.0	....	2599.2	2674.7	2736.4	2790.3	2839.1	2895.5	2948.6
(309.48)	H	1399.3	2731.2	....	2794.3	2891.2	2971.0	3040.8	3104.2	3177.7	3246.8
	S	3.3461	5.6321	....	5.7393	5.9001	6.0282	6.1368	6.2325	6.3397	6.4369
	V	1.453	18.041	....	19.256	21.468	23.305	24.926	26.408	28.128	29.742
10000	U	1393.5	2547.3	....	2590.9	2668.7	2731.8	2786.4	2835.8	2892.8	2946.2
(310.96)	H	1408.0	2727.7	....	2783.5	2883.4	2964.8	3035.7	3099.9	3174.1	3243.6
	S	3.3605	5.6198	....	5.7145	5.8803	6.0110	6.1213	6.2182	6.3264	6.4243
	V	1.460	17.605	....	18.632	20.865	22.702	24.315	25.785	27.487	29.081
10200	U	1401.8	2544.6	....	2582.3	2662.6	2727.0	2782.6	2832.6	2890.0	2943.9
(312.42)	H	1416.7	2724.2	....	2772.3	2875.4	2958.6	3030.6	3095.6	3170.4	3240.5
	S	3.3748	5.6076	....	5.6894	5.8604	5.9940	6.1059	6.2040	6.3131	6.4118
	V	1.467	17.184	....	18.024	20.282	22.121	23.726	25.185	26.870	28.446
10400	U	1410.0	2541.8	....	2573.4	2656.3	2722.2	2778.7	2829.3	2887.3	2941.5
(313.86)	H	1425.2	2720.6	....	2760.8	2867.2	2952.3	3025.4	3091.2	3166.7	3237.3
	S	3.3889	5.5955	....	5.6638	5.8404	5.9769	6.0907	6.1899	6.3001	6.3994
	V	1.474	16.778	....	17.432	19.717	21.560	23.159	24.607	26.276	27.834
10600	U	1418.1	2539.0	....	2564.1	2649.9	2717.4	2774.7	2825.9	2884.5	2939.1
(315.27)	H	1433.7	2716.9	....	2748.9	2858.9	2945.9	3020.2	3086.8	3163.0	3234.1
	S	3.4029	5.5835	....	5.6376	5.8203	5.9599	6.0755	6.1759	6.2872	6.3872
	V	1.481	16.385	....	16.852	19.170	21.018	22.612	24.050	25.703	27.245
10800	U	1426.2	2536.2	....	2554.5	2643.4	2712.4	2770.7	2822.6	2881.7	2936.7
(316.67)	H	1442.2	2713.1	....	2736.5	2850.4	2939.4	3014.9	3082.3	3159.3	3230.9
	S	3.4167	5.5715	....	5.6109	5.8000	5.9429	6.0604	6.1621	6.2744	6.3752
	V	1.489	16.006	....	16.285	18.639	20.494	22.083	23.512	25.151	26.676
11000	U	1434.2	2533.2	....	2544.4	2636.7	2707.4	2766.7	2819.2	2878.9	2934.3
(318.05)	H	1450.6	2709.3	....	2723.5	2841.7	2932.8	3009.6	3077.8	3155.5	3227.7
	S	3.4304	5.5595	....	5.5835	5.7797	5.9259	6.0454	6.1483	6.2617	6.3633
	V	1.496	15.639	....	15.726	18.124	19.987	21.573	22.993	24.619	26.128
11200	U	1442.1	2530.3	....	2533.8	2629.8	2702.2	2762.6	2815.8	2876.0	2931.8
(319.40)	H	1458.9	2705.4	....	2710.0	2832.8	2926.1	3004.2	3073.3	3151.7	3224.5
	S	3.4440	5.5476	....	5.5553	5.7591	5.9090	6.0305	6.1347	6.2491	6.3515
	V	1.504	15.284	....	....	17.622	19.495	21.079	22.492	24.104	25.599
11400	U	1450.0	2527.2	....	....	2622.7	2697.0	2758.4	2812.3	2873.1	2929.4
(320.74)	H	1467.2	2701.5	....	....	2823.6	2919.3	2998.7	3068.7	3147.9	3221.2
	S	3.4575	5.5357	....	....	5.7383	5.8920	6.0156	6.1211	6.2367	6.3399

Tablas F.2: Vapor sobrecalentado, unidades SI (*Continúa*)

P/kPa (t^{sat}/°C)		líq. sat.	vap. sat.	475 (748.15)	500 (773.15)	525 (798.15)	550 (823.15)	575 (848.15)	600 (873.15)	625 (898.15)	650 (923.15)
				TEMPERATURA: t°C (TEMPERATURA: T kelvin)							
8200 (296.70)	V	1.391	22.863	38.893	40.614	42.295	43.943	45.566	47.166	48.747	50.313
	U	1315.2	2569.5	3015.6	3063.3	3110.5	3157.4	3204.3	3251.1	3298.1	3345.2
	H	1326.6	2757.0	3334.5	3396.4	3457.3	3517.8	3577.9	3637.9	3697.8	3757.7
	S	3.2239	5.7338	6.6311	6.7124	6.7900	6.8646	6.9365	7.0062	7.0739	7.1397
8400 (298.39)	V	1.398	22.231	37.887	39.576	41.224	42.839	44.429	45.996	47.544	49.076
	U	1324.3	2567.2	3013.6	3061.6	3108.9	3155.9	3202.9	3249.8	3296.9	3344.1
	H	1336.1	2754.0	3331.9	3394.0	3455.2	3515.8	3576.1	3636.2	3696.2	3756.3
	S	3.2399	5.7207	6.6173	6.6990	6.7769	6.8516	6.9238	6.9936	7.0614	7.1274
8600 (300.06)	V	1.404	21.627	36.928	38.586	40.202	41.787	43.345	44.880	46.397	47.897
	U	1333.3	2564.9	3011.6	3059.8	3107.3	3154.4	3201.5	3248.5	3295.7	3342.9
	H	1345.4	2750.9	3329.2	3391.6	3453.0	3513.8	3574.3	3634.5	3694.7	3754.9
	S	3.2557	5.7076	6.6037	6.6858	6.7639	6.8390	6.9113	6.9813	7.0492	7.1153
8800 (301.70)	V	1.411	21.049	36.011	37.640	39.228	40.782	42.310	43.815	45.301	46.771
	U	1342.2	2562.6	3009.6	3058.0	3105.6	3152.9	3200.1	3247.2	3294.5	3341.8
	H	1354.6	2747.8	3326.5	3389.2	3450.8	3511.8	3572.4	3632.8	3693.1	3753.4
	S	3.2713	5.6948	6.5904	6.6728	6.7513	6.8265	6.8990	6.9692	7.0373	7.1035
9000 (303.31)	V	1.418	20.495	35.136	36.737	38.296	39.822	41.321	42.798	44.255	45.695
	U	1351.0	2560.1	3007.6	3056.1	3104.0	3151.4	3198.7	3246.0	3293.3	3340.7
	H	1363.7	2744.6	3323.8	3386.8	3448.7	3509.8	3570.6	3631.1	3691.6	3752.0
	S	3.2867	5.6820	6.5773	6.6600	6.7388	6.8143	6.8870	6.9574	7.0256	7.0919
9200 (304.89)	V	1.425	19.964	34.298	35.872	37.405	38.904	40.375	41.824	43.254	44.667
	U	1359.7	2557.7	3005.6	3054.3	3102.3	3149.9	3197.3	3244.7	3292.1	3339.6
	H	1372.8	2741.3	3321.1	3384.4	3446.5	3507.8	3568.8	3629.5	3690.0	3750.5
	S	3.3018	5.6694	6.5644	6.6475	6.7266	6.8023	6.8752	6.9457	7.0141	7.0806
9400 (306.44)	V	1.432	19.455	33.495	35.045	36.552	38.024	39.470	40.892	42.295	43.682
	U	1368.2	2555.2	3003.5	3052.5	3100.7	3148.4	3195.9	3243.4	3290.9	3338.5
	H	1381.7	2738.0	3318.4	3381.9	3444.3	3505.9	3566.9	3627.8	3688.4	3749.1
	S	3.3168	5.6568	6.5517	6.6352	6.7146	6.7906	6.8637	6.9343	7.0029	7.0695
9600 (307.97)	V	1.439	18.965	32.726	34.252	35.734	37.182	38.602	39.999	41.377	42.738
	U	1376.7	2552.6	3001.5	3050.7	3099.0	3146.9	3194.5	3242.1	3289.7	3337.4
	H	1390.6	2734.7	3315.6	3379.5	3442.1	3503.9	3565.1	3626.1	3686.9	3747.6
	S	3.3315	5.6444	6.5392	6.6231	6.7028	6.7790	6.8523	6.9231	6.9918	7.0585

P (T)											
	V	1.446	18.494	31.988	33.491	34.949	36.373	37.769	39.142	40.496	41.832
9800	U	1385.2	2550.0	2999.4	3048.8	3097.4	3145.4	3193.1	3240.8	3288.5	3336.2
(309.48)	H	1399.3	2731.2	3312.9	3377.0	3439.9	3501.9	3563.3	3624.4	3685.3	3746.2
	S	3.3461	5.6321	6.5268	6.6112	6.6912	6.7676	6.8411	6.9121	6.9810	7.0478
	V	1.453	18.041	31.280	32.760	34.196	35.597	36.970	38.320	39.650	40.963
10000	U	1393.5	2547.3	2997.4	3047.0	3095.7	3143.9	3191.7	3239.5	3287.3	3335.1
(310.96)	H	1408.0	2727.7	3310.1	3374.6	3437.7	3499.8	3561.4	3622.7	3683.8	3744.7
	S	3.3605	5.6198	6.5147	6.5994	6.6797	6.7564	6.8302	6.9013	6.9703	7.0373
	V	1.460	17.605	30.599	32.058	33.472	34.851	36.202	37.530	38.837	40.128
10200	U	1401.8	2544.6	2995.3	3045.2	3094.0	3142.3	3190.3	3238.2	3286.1	3334.0
(312.42)	H	1416.7	2724.2	3307.4	3372.1	3435.5	3497.8	3559.6	3621.0	3682.2	3743.3
	S	3.3748	5.6076	6.5027	6.5879	6.6685	6.7454	6.8194	6.8907	6.9598	7.0269
	V	1.467	17.184	29.943	31.382	32.776	34.134	35.464	36.770	38.056	39.325
10400	U	1410.0	2541.8	2993.2	3043.3	3092.4	3140.8	3188.9	3236.9	3284.8	3332.9
(313.86)	H	1425.2	2720.6	3304.6	3369.7	3433.2	3495.8	3557.8	3619.3	3680.6	3741.8
	S	3.3889	5.5955	6.4909	6.5765	6.6574	6.7346	6.8087	6.8803	6.9495	7.0167
	V	1.474	16.778	29.313	30.732	32.106	33.444	34.753	36.039	37.304	38.552
10600	U	1418.1	2539.0	2991.1	3041.4	3090.7	3139.3	3187.5	3235.6	3283.6	3331.7
(315.27)	H	1433.7	2716.9	3301.8	3367.2	3431.0	3493.8	3555.9	3617.6	3679.1	3740.4
	S	3.4029	5.5835	6.4793	6.5652	6.6465	6.7239	6.7983	6.8700	6.9394	7.0067
	V	1.481	16.385	28.706	30.106	31.461	32.779	34.069	35.335	36.580	37.808
10800	U	1426.2	2536.2	2989.0	3039.6	3089.0	3137.8	3186.1	3234.3	3282.4	3330.6
(316.67)	H	1442.2	2713.1	3299.0	3364.7	3428.8	3491.8	3554.1	3615.9	3677.5	3738.9
	S	3.4167	5.5715	6.4678	6.5542	6.6357	6.7134	6.7880	6.8599	6.9294	6.9969
	V	1.489	16.006	28.120	29.503	30.839	32.139	33.410	34.656	35.882	37.091
11000	U	1434.2	2533.2	2986.9	3037.7	3087.3	3136.2	3184.7	3233.0	3281.2	3329.5
(318.05)	H	1450.6	2709.3	3296.2	3362.2	3426.5	3489.7	3552.2	3614.2	3675.9	3737.5
	S	3.4304	5.5595	6.4564	6.5432	6.6251	6.7031	6.7779	6.8499	6.9196	6.9872
	V	1.496	15.639	27.555	28.921	30.240	31.521	32.774	34.002	35.210	36.400
11200	U	1442.1	2530.3	2984.8	3035.8	3085.6	3134.7	3183.3	3231.7	3280.0	3328.4
(319.40)	H	1458.9	2705.4	3293.4	3359.7	3424.3	3487.7	3550.4	3612.5	3674.4	3736.0
	S	3.4440	5.5476	6.4452	6.5324	6.6147	6.6929	6.7679	6.8401	6.9099	6.9777
	V	1.504	15.284	27.010	28.359	29.661	30.925	32.160	33.370	34.560	35.733
11400	U	1450.0	2527.2	2982.6	3033.9	3083.9	3133.1	3181.9	3230.4	3278.8	3327.2
(320.74)	H	1467.2	2701.5	3290.5	3357.2	3422.1	3485.7	3548.5	3610.8	3672.8	3734.6
	S	3.4575	5.5357	6.4341	6.5218	6.6043	6.6828	6.7580	6.8304	6.9004	6.9683

Tablas F.3: Vapor saturado, unidades inglesas

V = VOLUMEN ESPECÍFICO (pie)^3 (lb$_m$)$^{-1}$

U = ENERGÍA INTERNA ESPECÍFICA (Btu) (lb$_m$)$^{-1}$

H = ENTALPÍA ESPECÍFICA (Btu) (lb$_m$)$^{-1}$

S = ENTROPÍA ESPECÍFICA (Btu) (lb$_m$)$^{-1}$ R^{-1}

		VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t (°F)	P (psia)	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
32	0.0886	0.01602	3304.6	3304.6	-0.02	1021.3	1021.3	-0.02	1075.5	1075.5	0.0	2.1873	2.1873
34	0.0960	0.01602	3061.9	3061.9	2.00	1020.0	1022.0	2.00	1074.4	1076.4	0.0041	2.1762	2.1802
36	0.1040	0.01602	2839.0	2839.0	4.01	1018.6	1022.6	4.01	1073.2	1077.2	0.0081	2.1651	2.1732
38	0.1125	0.01602	2634.1	2634.2	6.02	1017.3	1023.3	6.02	1072.1	1078.1	0.0122	2.1541	2.1663
40	0.1216	0.01602	2445.8	2445.8	8.03	1015.9	1023.9	8.03	1071.0	1079.0	0.0162	2.1432	2.1594
42	0.1314	0.01602	2272.4	2272.4	10.03	1014.6	1024.6	10.03	1069.8	1079.9	0.0202	2.1325	2.1527
44	0.1419	0.01602	2112.8	2112.8	12.04	1013.2	1025.2	12.04	1068.7	1080.7	0.0242	2.1217	2.1459
46	0.1531	0.01602	1965.7	1965.7	14.05	1011.9	1025.9	14.05	1067.6	1081.6	0.0282	2.1111	2.1393
48	0.1651	0.01602	1830.0	1830.0	16.05	1010.5	1026.6	16.05	1066.4	1082.5	0.0321	2.1006	2.1327
50	0.1780	0.01602	1704.8	1704.8	18.05	1009.2	1027.2	18.05	1065.3	1083.4	0.0361	2.0901	2.1262
52	0.1916	0.01602	1589.2	1589.2	20.06	1007.8	1027.9	20.06	1064.2	1084.2	0.0400	2.0798	2.1197
54	0.2063	0.01603	1482.4	1482.4	22.06	1006.5	1028.5	22.06	1063.1	1085.1	0.0439	2.0695	2.1134
56	0.2218	0.01603	1383.6	1383.6	24.06	1005.1	1029.2	24.06	1061.9	1086.0	0.0478	2.0593	2.1070
58	0.2384	0.01603	1292.2	1292.2	26.06	1003.8	1029.8	26.06	1060.8	1086.9	0.0516	2.0491	2.1008
60	0.2561	0.01603	1207.6	1207.6	28.06	1002.4	1030.5	28.06	1059.7	1087.7	0.0555	2.0391	2.0946
62	0.2749	0.01604	1129.2	1129.2	30.06	1001.1	1031.2	30.06	1058.5	1088.6	0.0593	2.0291	2.0885
64	0.2950	0.01604	1056.5	1056.5	32.06	999.8	1031.8	32.06	1057.4	1089.5	0.0632	2.0192	2.0824
66	0.3163	0.01604	989.0	989.1	34.06	998.4	1032.5	34.06	1056.3	1090.4	0.0670	2.0094	2.0764
68	0.3389	0.01605	926.5	926.5	36.05	997.1	1033.1	36.05	1055.2	1091.2	0.0708	1.9996	2.0704
70	0.3629	0.01605	868.3	868.4	38.05	995.7	1033.8	38.05	1054.0	1092.1	0.0745	1.9900	2.0645
72	0.3884	0.01605	814.3	814.3	40.05	994.4	1034.4	40.05	1052.9	1093.0	0.0783	1.9804	2.0587
74	0.4155	0.01606	764.1	764.1	42.05	993.0	1035.1	42.05	1051.8	1093.8	0.0821	1.9708	2.0529
76	0.4442	0.01606	717.4	717.4	44.04	991.7	1035.7	44.04	1050.7	1094.7	0.0858	1.9614	2.0472
78	0.4746	0.01607	673.8	673.9	46.04	990.3	1036.4	46.04	1049.5	1095.6	0.0895	1.9520	2.0415
80	0.5068	0.01607	633.3	633.3	48.03	989.0	1037.0	48.04	1048.4	1096.4	0.0932	1.9426	2.0359

82	0.5409	0.01608	595.5	595.6	50.03	987.7	1037.7	50.03	1047.3	1097.3	0.0969	1.9334	2.0303
84	0.5770	0.01608	560.3	560.3	52.03	986.3	1038.3	52.03	1046.1	1098.2	0.1006	1.9242	2.0248
86	0.6152	0.01609	527.5	527.5	54.02	985.0	1039.0	54.03	1045.0	1099.0	0.1043	1.9151	2.0193
88	0.6555	0.01609	496.8	496.8	56.02	983.6	1039.6	56.02	1043.9	1099.9	0.1079	1.9060	2.0139
90	0.6981	0.01610	468.1	468.1	58.02	982.3	1040.3	58.02	1042.7	1100.8	0.1115	1.8970	2.0086
92	0.7431	0.01610	441.3	441.3	60.01	980.9	1040.9	60.01	1041.6	1101.6	0.1152	1.8881	2.0033
94	0.7906	0.01611	416.3	416.3	62.01	979.6	1041.6	62.01	1040.5	1102.5	0.1188	1.8792	1.9980
96	0.8407	0.01612	392.8	392.9	64.00	978.2	1042.2	64.01	1039.3	1103.3	0.1224	1.8704	1.9928
98	0.8936	0.01612	370.9	370.9	66.00	976.9	1042.9	66.00	1038.2	1104.2	0.1260	1.8617	1.9876
100	0.9492	0.01613	350.4	350.4	68.00	975.5	1043.5	68.00	1037.1	1105.1	0.1295	1.8530	1.9825
102	1.0079	0.01614	331.1	331.1	69.99	974.2	1044.2	70.00	1035.9	1105.9	0.1331	1.8444	1.9775
104	1.0697	0.01614	313.1	313.1	71.99	972.8	1044.8	71.99	1034.8	1106.8	0.1366	1.8358	1.9725
106	1.1347	0.01615	296.2	296.2	73.98	971.5	1045.4	73.99	1033.6	1107.6	0.1402	1.8273	1.9675
108	1.2030	0.01616	280.3	280.3	75.98	970.1	1046.1	75.98	1032.5	1108.5	0.1437	1.8188	1.9626
110	1.275	0.01617	265.4	265.4	77.98	968.8	1046.7	77.98	1031.4	1109.3	0.1472	1.8105	1.9577
112	1.351	0.01617	251.4	251.4	79.97	967.4	1047.4	79.98	1030.2	1110.2	0.1507	1.8021	1.9528
114	1.430	0.01618	238.2	238.2	81.97	966.0	1048.0	81.97	1029.1	1111.0	0.1542	1.7938	1.9480
116	1.513	0.01619	225.8	225.9	83.97	964.7	1048.6	83.97	1027.9	1111.9	0.1577	1.7856	1.9433
118	1.601	0.01620	214.2	214.2	85.96	963.3	1049.3	85.97	1026.8	1112.7	0.1611	1.7774	1.9386
120	1.693	0.01620	203.25	203.26	87.96	962.0	1049.9	87.97	1025.6	1113.6	0.1646	1.7693	1.9339
122	1.789	0.01621	192.94	192.95	89.96	960.6	1050.6	89.96	1024.5	1114.4	0.1680	1.7613	1.9293
124	1.890	0.01622	183.23	183.24	91.96	959.2	1051.2	91.96	1023.3	1115.3	0.1715	1.7533	1.9247
126	1.996	0.01623	174.08	174.09	93.95	957.9	1051.8	93.96	1022.2	1116.1	0.1749	1.7453	1.9202
128	2.107	0.01624	165.45	165.47	95.95	956.5	1052.4	95.96	1021.0	1117.0	0.1783	1.7374	1.9157
130	2.223	0.01625	157.32	157.33	97.95	955.1	1053.1	97.96	1019.8	1117.8	0.1817	1.7295	1.9112
132	2.345	0.01626	149.64	149.66	99.95	953.8	1053.7	99.95	1018.7	1118.6	0.1851	1.7217	1.9068
134	2.472	0.01626	142.40	142.41	101.94	952.4	1054.3	101.95	1017.5	1119.5	0.1884	1.7140	1.9024
136	2.605	0.01627	135.55	135.57	103.94	951.0	1055.0	103.95	1016.4	1120.3	0.1918	1.7063	1.8980
138	2.744	0.01628	129.09	129.11	105.94	949.6	1055.6	105.95	1015.2	1121.1	0.1951	1.6986	1.8937
140	2.889	0.01629	122.98	123.00	107.94	948.3	1056.2	107.95	1014.0	1122.0	0.1985	1.6910	1.8895
142	3.041	0.01630	117.21	117.22	109.94	946.9	1056.8	109.95	1012.9	1122.8	0.2018	1.6834	1.8852
144	3.200	0.01631	111.74	111.76	111.94	945.5	1057.5	111.95	1011.7	1123.6	0.2051	1.6759	1.8810
146	3.365	0.01632	106.58	106.59	113.94	944.1	1058.1	113.95	1010.5	1124.5	0.2084	1.6684	1.8769
148	3.538	0.01633	101.68	101.70	115.94	942.8	1058.7	115.95	1009.3	1125.3	0.2117	1.6610	1.8727
150	3.718	0.01634	97.05	97.07	117.94	941.4	1059.3	117.95	1008.2	1126.1	0.2150	1.6536	1.8686
152	3.906	0.01635	92.66	92.68	119.94	940.0	1059.9	119.95	1007.0	1126.9	0.2183	1.6463	1.8646
154	4.102	0.01636	88.50	88.52	121.94	938.6	1060.5	121.95	1005.8	1127.7	0.2216	1.6390	1.8606
156	4.307	0.01637	84.56	84.57	123.94	937.2	1061.2	123.95	1004.6	1128.6	0.2248	1.6318	1.8566
158	4.520	0.01638	80.82	80.83	125.94	935.8	1061.8	125.96	1003.4	1129.4	0.2281	1.6245	1.8526
160	4.741	0.01640	77.27	77.29	127.94	934.4	1062.4	127.96	1002.2	1130.2	0.2313	1.6174	1.8487

Tablas F.3: Vapor saturado, unidades inglesas (*Continúa*)

		VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t (°F)	P (psia)	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
162	4.972	0.01641	73.90	73.92	129.95	933.0	1063.0	129.96	1001.0	1131.0	0.2345	1.6103	1.8448
164	5.212	0.01642	70.70	70.72	131.95	931.6	1063.6	131.96	999.8	1131.8	0.2377	1.6032	1.8409
166	5.462	0.01643	67.67	67.68	133.95	930.2	1064.2	133.97	998.6	1132.6	0.2409	1.5961	1.8371
168	5.722	0.01644	64.78	64.80	135.95	928.8	1064.8	135.97	997.4	1133.4	0.2441	1.5892	1.8333
170	5.993	0.01645	62.04	62.06	137.96	927.4	1065.4	137.97	996.2	1134.2	0.2473	1.5822	1.8295
172	6.274	0.01646	59.43	59.45	139.96	926.0	1066.0	139.98	995.0	1135.0	0.2505	1.5753	1.8258
174	6.566	0.01647	56.95	56.97	141.96	924.6	1066.6	141.98	993.8	1135.8	0.2537	1.5684	1.8221
176	6.869	0.01649	54.59	54.61	143.97	923.2	1067.2	143.99	992.6	1136.6	0.2568	1.5616	1.8184
178	7.184	0.01650	52.35	52.36	145.97	921.8	1067.8	145.99	991.4	1137.4	0.2600	1.5548	1.8147
180	7.511	0.01651	50.21	50.22	147.98	920.4	1068.4	148.00	990.2	1138.2	0.2631	1.5480	1.8111
182	7.850	0.01652	48.17	48.19	149.98	919.0	1069.0	150.01	989.0	1139.0	0.2662	1.5413	1.8075
184	8.203	0.01653	46.23	46.25	151.99	917.6	1069.6	152.01	987.8	1139.8	0.2694	1.5346	1.8040
186	8.568	0.01655	44.38	44.40	153.99	916.2	1070.2	154.02	986.5	1140.5	0.2725	1.5279	1.8004
188	8.947	0.01656	42.62	42.64	156.00	914.7	1070.7	156.03	985.3	1141.3	0.2756	1.5213	1.7969
190	9.340	0.01657	40.94	40.96	158.01	913.3	1071.3	158.04	984.1	1142.1	0.2787	1.5148	1.7934
192	9.747	0.01658	39.34	39.35	160.02	911.9	1071.9	160.05	982.8	1142.9	0.2818	1.5082	1.7900
194	10.168	0.01660	37.81	37.82	162.02	910.5	1072.5	162.05	981.6	1143.7	0.2848	1.5017	1.7865
196	10.605	0.01661	36.35	36.36	164.03	909.0	1073.1	164.06	980.4	1144.4	0.2879	1.4952	1.7831
198	11.058	0.01662	34.95	34.97	166.04	907.6	1073.6	166.08	979.1	1145.2	0.2910	1.4888	1.7798
200	11.526	0.01664	33.62	33.64	168.05	906.2	1074.2	168.09	977.9	1146.0	0.2940	1.4824	1.7764
202	12.011	0.01665	32.35	32.37	170.06	904.7	1074.8	170.10	976.6	1146.7	0.2971	1.4760	1.7731
204	12.512	0.01666	31.13	31.15	172.07	903.3	1075.3	172.11	975.4	1147.5	0.3001	1.4697	1.7698
206	13.031	0.01668	29.97	29.99	174.08	901.8	1075.9	174.12	974.1	1148.2	0.3031	1.4634	1.7665
208	13.568	0.01669	28.86	28.88	176.09	900.4	1076.5	176.14	972.8	1149.0	0.3061	1.4571	1.7632
210	14.123	0.01670	27.80	27.82	178.11	898.9	1077.0	178.15	971.6	1149.7	0.3091	1.4509	1.7600
212	14.696	0.01672	26.78	26.80	180.12	897.5	1077.6	180.17	970.3	1150.5	0.3121	1.4447	1.7568
215	15.592	0.01674	25.34	25.36	183.14	895.3	1078.4	183.19	968.4	1151.6	0.3166	1.4354	1.7520
220	17.186	0.01678	23.13	23.15	188.18	891.6	1079.8	188.23	965.2	1153.4	0.3241	1.4201	1.7442
225	18.912	0.01681	21.15	21.17	193.22	888.0	1081.2	193.28	962.0	1155.3	0.3315	1.4051	1.7365
230	20.78	0.01685	19.364	19.381	198.27	884.3	1082.5	198.33	958.7	1157.1	0.3388	1.3902	1.7290
235	22.79	0.01689	17.756	17.773	203.32	880.5	1083.9	203.39	955.4	1158.8	0.3461	1.3754	1.7215
240	24.97	0.01693	16.304	16.321	208.37	876.8	1085.2	208.45	952.1	1160.6	0.3533	1.3609	1.7142
245	27.31	0.01697	14.991	15.008	213.43	873.1	1086.5	213.52	948.8	1162.3	0.3606	1.3465	1.7070
250	29.82	0.01701	13.802	13.819	218.50	869.3	1087.8	218.59	945.4	1164.0	0.3677	1.3323	1.7000
255	32.53	0.01705	12.724	12.741	223.57	865.5	1089.0	223.67	942.1	1165.7	0.3748	1.3182	1.6930

260	35.43	0.01709	11.745	11.762	228.64	861.6	1090.3	228.76	938.6	1167.4	0.3819	1.3043	1.6862
265	38.53	0.01713	10.854	10.871	233.73	857.8	1091.5	233.85	935.2	1169.0	0.3890	1.2905	1.6795
270	41.86	0.01717	10.042	10.060	238.82	853.9	1092.7	238.95	931.7	1170.6	0.3960	1.2769	1.6729
275	45.41	0.01722	9.302	9.320	243.91	850.0	1093.9	244.06	928.2	1172.2	0.4029	1.2634	1.6663
280	49.20	0.01726	8.627	8.644	249.01	846.1	1095.1	249.17	924.6	1173.8	0.4098	1.2501	1.6599
285	53.24	0.01731	8.009	8.026	254.12	842.1	1096.2	254.29	921.0	1175.3	0.4167	1.2368	1.6536
290	57.55	0.01736	7.443	7.460	259.24	838.1	1097.4	259.43	917.4	1176.8	0.4236	1.2238	1.6473
295	62.13	0.01740	6.924	6.942	264.37	834.1	1098.5	264.57	913.7	1178.3	0.4304	1.2108	1.6412
300	67.01	0.01745	6.448	6.466	269.50	830.1	1099.6	269.71	910.0	1179.7	0.4372	1.1979	1.6351
305	72.18	0.01750	6.011	6.028	274.64	826.0	1100.6	274.87	906.3	1181.1	0.4439	1.1852	1.6291
310	77.67	0.01755	5.608	5.626	279.79	821.9	1101.7	280.04	902.5	1182.5	0.4506	1.1726	1.6232
315	83.48	0.01760	5.238	5.255	284.94	817.7	1102.7	285.21	898.7	1183.9	0.4573	1.1601	1.6174
320	89.64	0.01766	4.896	4.914	290.11	813.6	1103.7	290.40	894.8	1185.2	0.4640	1.1477	1.6116
325	96.16	0.01771	4.581	4.598	295.28	809.4	1104.6	295.60	890.9	1186.5	0.4706	1.1354	1.6059
330	103.05	0.01776	4.289	4.307	300.47	805.1	1105.6	300.81	886.9	1187.7	0.4772	1.1231	1.6003
335	110.32	0.01782	4.020	4.037	305.66	800.8	1106.5	306.03	882.9	1188.9	0.4837	1.1110	1.5947
340	117.99	0.01787	3.770	3.788	310.87	796.5	1107.4	311.26	878.8	1190.1	0.4902	1.0990	1.5892
345	126.08	0.01793	3.539	3.556	316.08	792.2	1108.2	316.50	874.7	1191.2	0.4967	1.0871	1.5838
350	134.60	0.01799	3.324	3.342	321.31	787.8	1109.1	321.76	870.6	1192.3	0.5032	1.0752	1.5784
355	143.57	0.01805	3.124	3.143	326.55	783.3	1109.9	327.03	866.3	1193.4	0.5097	1.0634	1.5731
360	153.01	0.01811	2.939	2.957	331.79	778.9	1110.7	332.31	862.1	1194.4	0.5161	1.0517	1.5678
365	162.93	0.01817	2.767	2.785	337.05	774.3	1111.4	337.60	857.8	1195.4	0.5225	1.0401	1.5626
370	173.34	0.01823	2.606	2.624	342.33	769.8	1112.1	342.91	853.4	1196.3	0.5289	1.0286	1.5575
375	184.27	0.01830	2.457	2.475	347.61	765.2	1112.8	348.24	849.0	1197.2	0.5352	1.0171	1.5523
380	195.73	0.01836	2.317	2.335	352.91	760.5	1113.5	353.58	844.5	1198.0	0.5416	1.0057	1.5473
385	207.74	0.01843	2.187	2.205	358.22	755.9	1114.1	358.93	839.9	1198.8	0.5479	0.9944	1.5422
390	220.32	0.01850	2.065	2.083	363.55	751.1	1114.7	364.30	835.3	1199.6	0.5542	0.9831	1.5372
395	233.49	0.01857	1.9510	1.9695	368.89	746.3	1115.2	369.69	830.6	1200.3	0.5604	0.9718	1.5323
400	247.26	0.01864	1.8444	1.8630	374.24	741.5	1115.7	375.09	825.9	1201.0	0.5667	0.9607	1.5274
405	261.65	0.01871	1.7445	1.7633	379.61	736.6	1116.2	380.52	821.1	1201.6	0.5729	0.9496	1.5225
410	276.69	0.01878	1.6510	1.6697	384.99	731.7	1116.7	385.96	816.2	1202.1	0.5791	0.9385	1.5176
415	292.40	0.01886	1.5632	1.5820	390.40	726.7	1117.1	391.42	811.2	1202.7	0.5853	0.9275	1.5128
420	308.78	0.01894	1.4808	1.4997	395.81	721.6	1117.4	396.90	806.2	1203.1	0.5915	0.9165	1.5080
425	325.87	0.01901	1.4033	1.4224	401.25	716.5	1117.8	402.40	801.1	1203.5	0.5977	0.9055	1.5032
430	343.67	0.01909	1.3306	1.3496	406.70	711.3	1118.0	407.92	796.0	1203.9	0.6038	0.8946	1.4985
435	362.23	0.01918	1.2621	1.2812	412.18	706.1	1118.3	413.46	790.7	1204.2	0.6100	0.8838	1.4937
440	381.54	0.01926	1.1976	1.2169	417.67	700.8	1118.5	419.03	785.4	1204.4	0.6161	0.8729	1.4890
445	401.64	0.01934	1.1369	1.1562	423.18	695.5	1118.7	424.62	780.0	1204.6	0.6222	0.8621	1.4843
450	422.55	0.01943	1.0796	1.0991	428.71	690.1	1118.8	430.23	774.5	1204.7	0.6283	0.8514	1.4797
455	444.28	0.0195	1.0256	1.0451	434.27	684.6	1118.9	435.87	768.9	1204.8	0.6344	0.8406	1.4750

Tablas F.3: Vapor saturado, unidades inglesas (*Continúa*)

		VOLUMEN ESPECÍFICO V			ENERGÍA INTERNA U			ENTALPÍA H			ENTROPÍA S		
t (°F)	P (psia)	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.	líq. sat.	evap.	vap. sat.
460	466.87	0.0196	0.9746	0.9942	439.84	679.0	1118.9	441.54	763.2	1204.8	0.6405	0.8299	1.4704
465	490.32	0.0197	0.9265	0.9462	445.44	673.4	1118.9	447.23	757.5	1204.7	0.6466	0.8192	1.4657
470	514.67	0.0198	0.8810	0.9008	451.06	667.7	1118.8	452.95	751.6	1204.6	0.6527	0.8084	1.4611
475	539.94	0.0199	0.8379	0.8578	456.71	662.0	1118.7	458.70	745.7	1204.4	0.6587	0.7977	1.4565
480	566.15	0.0200	0.7972	0.8172	462.39	656.1	1118.5	464.48	739.6	1204.1	0.6648	0.7871	1.4518
485	593.32	0.0201	0.7586	0.7787	468.09	650.2	1118.3	470.29	733.5	1203.8	0.6708	0.7764	1.4472
490	621.48	0.0202	0.7220	0.7422	473.82	644.2	1118.0	476.14	727.2	1203.3	0.6769	0.7657	1.4426
495	650.65	0.0203	0.6874	0.7077	479.57	638.0	1117.6	482.02	720.8	1202.8	0.6830	0.7550	1.4380
500	680.86	0.0204	0.6545	0.6749	485.36	631.8	1117.2	487.94	714.3	1202.2	0.6890	0.7443	1.4333
505	712.12	0.0205	0.6233	0.6438	491.2	625.6	1116.7	493.9	707.7	1201.6	0.6951	0.7336	1.4286
510	744.47	0.0207	0.5936	0.6143	497.0	619.2	1116.2	499.9	700.9	1200.8	0.7012	0.7228	1.4240
515	777.93	0.0208	0.5654	0.5862	502.9	612.7	1115.6	505.9	694.1	1200.0	0.7072	0.7120	1.4193
520	812.53	0.0209	0.5386	0.5596	508.8	606.1	1114.9	512.0	687.0	1199.0	0.7133	0.7013	1.4146
525	848.28	0.0210	0.5131	0.5342	514.8	599.3	1114.2	518.1	679.9	1198.0	0.7194	0.6904	1.4098
530	885.23	0.0212	0.4889	0.5100	520.8	592.5	1113.3	524.3	672.6	1196.9	0.7255	0.6796	1.4051
535	923.39	0.0213	0.4657	0.4870	526.9	585.6	1112.4	530.5	665.1	1195.6	0.7316	0.6686	1.4003
540	962.79	0.0215	0.4437	0.4651	532.9	578.5	1111.4	536.8	657.5	1194.3	0.7378	0.6577	1.3954
545	1003.5	0.0216	0.4226	0.4442	539.1	571.2	1110.3	543.1	649.7	1192.8	0.7439	0.6467	1.3906
550	1045.4	0.0218	0.4026	0.4243	545.3	563.9	1109.1	549.5	641.8	1191.2	0.7501	0.6356	1.3856
555	1088.7	0.0219	0.3834	0.4053	551.5	556.4	1107.9	555.9	633.6	1189.5	0.7562	0.6244	1.3807
560	1133.4	0.0221	0.3651	0.3871	557.8	548.7	1106.5	562.4	625.3	1187.7	0.7625	0.6132	1.3757
565	1179.4	0.0222	0.3475	0.3698	564.1	540.9	1105.0	569.0	616.8	1185.7	0.7687	0.6019	1.3706
570	1226.9	0.0224	0.3308	0.3532	570.5	532.9	1103.4	575.6	608.0	1183.6	0.7750	0.5905	1.3654
575	1275.8	0.0226	0.3147	0.3373	577.0	524.8	1101.7	582.3	599.1	1181.4	0.7813	0.5790	1.3602
580	1326.2	0.0228	0.2994	0.3222	583.5	516.4	1099.9	589.1	589.9	1179.0	0.7876	0.5673	1.3550
585	1378.1	0.0230	0.2846	0.3076	590.1	507.9	1098.0	596.0	580.4	1176.4	0.7940	0.5556	1.3496
590	1431.5	0.0232	0.2705	0.2937	596.8	499.1	1095.9	602.9	570.8	1173.7	0.8004	0.5437	1.3442
595	1486.6	0.0234	0.2569	0.2803	603.5	490.2	1093.7	610.0	560.8	1170.8	0.8069	0.5317	1.3386
600	1543.2	0.0236	0.2438	0.2675	610.4	481.0	1091.3	617.1	550.6	1167.7	0.8134	0.5196	1.3330
605	1601.5	0.0239	0.2313	0.2551	617.3	471.5	1088.8	624.4	540.0	1164.4	0.8200	0.5072	1.3273
610	1661.6	0.0241	0.2191	0.2433	624.4	461.8	1086.1	631.8	529.2	1160.9	0.8267	0.4947	1.3214
615	1723.3	0.0244	0.2075	0.2318	631.5	451.8	1083.3	639.3	517.9	1157.2	0.8334	0.4819	1.3154
620	1786.9	0.0247	0.1961	0.2208	638.8	441.4	1080.2	646.9	506.3	1153.2	0.8403	0.4689	1.3092
625	1852.2	0.0250	0.1852	0.2102	646.2	430.7	1076.8	654.7	494.2	1148.9	0.8472	0.4556	1.3028
630	1919.5	0.0253	0.1746	0.1999	653.7	419.5	1073.2	662.7	481.6	1144.2	0.8542	0.4419	1.2962

635	1988.7	0.0256	0.1643	0.1899	661.4	407.9	1069.3	670.8	468.4	1139.2	0.8614	0.4279	1.2893
640	2059.9	0.0259	0.1543	0.1802	669.2	395.8	1065.0	679.1	454.6	1133.7	0.8686	0.4134	1.2821
645	2133.1	0.0263	0.1445	0.1708	677.3	383.1	1060.4	687.7	440.2	1127.8	0.8761	0.3985	1.2746
650	2208.4	0.0267	0.1350	0.1617	685.5	369.8	1055.3	696.4	425.0	1121.4	0.8837	0.3830	1.2667
655	2285.9	0.0272	0.1257	0.1529	694.0	355.8	1049.8	705.5	409.0	1114.5	0.8915	0.3670	1.2584
660	2365.7	0.0277	0.1166	0.1443	702.8	341.0	1043.9	714.9	392.1	1107.0	0.8995	0.3502	1.2498
662	2398.2	0.0279	0.1131	0.1409	706.4	335.0	1041.4	718.7	385.2	1103.9	0.9029	0.3433	1.2462
664	2431.1	0.0281	0.1095	0.1376	710.2	328.5	1038.7	722.9	377.7	1100.6	0.9064	0.3361	1.2425
666	2464.4	0.0283	0.1059	0.1342	714.2	321.7	1035.9	727.1	370.0	1097.1	0.9100	0.3286	1.2387
668	2498.1	0.0286	0.1023	0.1309	718.3	314.8	1033.0	731.5	362.1	1093.5	0.9137	0.3210	1.2347
670	2532.2	0.0288	0.0987	0.1275	722.3	307.7	1030.0	735.8	354.0	1089.8	0.9174	0.3133	1.2307
672	2566.6	0.0291	0.0951	0.1242	726.4	300.5	1026.9	740.2	345.7	1085.9	0.9211	0.3054	1.2266
674	2601.5	0.0294	0.0916	0.1210	730.5	293.1	1023.6	744.7	337.2	1081.9	0.9249	0.2974	1.2223
676	2636.8	0.0297	0.0880	0.1177	734.7	285.5	1020.2	749.2	328.5	1077.6	0.9287	0.2892	1.2179
678	2672.5	0.0300	0.0844	0.1144	738.9	277.7	1016.6	753.8	319.4	1073.2	0.9326	0.2807	1.2133
680	2708.6	0.0304	0.0808	0.1112	743.2	269.6	1012.8	758.5	310.1	1068.5	0.9365	0.2720	1.2086
682	2745.1	0.0307	0.0772	0.1079	747.7	261.2	1008.8	763.3	300.4	1063.6	0.9406	0.2631	1.2036
684	2782.1	0.0311	0.0735	0.1046	752.2	252.4	1004.6	768.2	290.2	1058.4	0.9447	0.2537	1.1984
686	2819.5	0.0316	0.0698	0.1013	756.9	243.1	1000.0	773.4	279.5	1052.9	0.9490	0.2439	1.1930
688	2857.4	0.0320	0.0659	0.0980	761.8	233.3	995.2	778.8	268.2	1047.0	0.9535	0.2337	1.1872
690	2895.7	0.0326	0.0620	0.0946	767.0	222.9	989.9	784.5	256.1	1040.6	0.9583	0.2227	1.1810
692	2934.5	0.0331	0.0580	0.0911	772.5	211.6	984.1	790.5	243.1	1033.6	0.9634	0.2110	1.1744
694	2973.7	0.0338	0.0537	0.0875	778.5	199.2	977.7	797.1	228.8	1025.9	0.9689	0.1983	1.1671
696	3013.4	0.0345	0.0492	0.0837	785.1	185.4	970.5	804.4	212.8	1017.2	0.9749	0.1841	1.1591
698	3053.6	0.0355	0.0442	0.0797	792.6	169.6	962.2	812.6	194.6	1007.2	0.9818	0.1681	1.1499
700	3094.3	0.0366	0.0386	0.0752	801.5	150.7	952.1	822.4	172.7	995.2	0.9901	0.1490	1.1390
702	3135.5	0.0382	0.0317	0.0700	812.8	126.3	939.1	835.0	144.7	979.7	1.0006	0.1246	1.1252
704	3177.2	0.0411	0.0219	0.0630	830.1	89.1	919.2	854.2	102.0	956.2	1.0169	0.0876	1.1046
705.47	3208.2	0.0508	0.0000	0.0508	875.9	-0.0	875.9	906.0	-0.0	906.0	1.0612	0.0000	1.0612

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 200	250	300	350	400	450	500
1 (101.74)	V	0.0161	333.60	392.5	422.4	452.3	482.1	511.9	541.7	571.5
	U	69.73	1044.1	1077.5	1094.7	1112.0	1129.5	1147.1	1164.9	1182.8
	H	69.73	1105.8	1150.2	1172.9	1195.7	1218.7	1241.8	1265.1	1288.6
	S	0.1326	1.9781	2.0509	2.0841	2.1152	2.1445	2.1722	2.1985	2.2237
5 (162.24)	V	0.0164	73.532	78.14	84.21	90.24	96.25	102.2	108.2	114.2
	U	130.18	1063.1	1076.3	1093.8	1111.3	1128.9	1146.7	1164.5	1182.6
	H	130.20	1131.1	1148.6	1171.7	1194.8	1218.0	1241.3	1264.7	1288.2
	S	0.2349	1.8443	1.8716	1.9054	1.9369	1.9664	1.9943	2.0208	2.0460
10 (193.21)	V	0.0166	38.420	38.84	41.93	44.98	48.02	51.03	54.04	57.04
	U	161.23	1072.3	1074.7	1092.6	1110.4	1128.3	1146.1	1164.1	1182.2
	H	161.26	1143.3	1146.6	1170.2	1193.7	1217.1	1240.6	1264.1	1287.8
	S	0.2836	1.7879	1.7928	1.8273	1.8593	1.8892	1.9173	1.9439	1.9692
14.696 (212.00)	V	0.0167	26.799	....	28.42	30.52	32.60	34.67	36.72	38.77
	U	180.12	1077.6	....	1091.5	1109.6	1127.6	1145.7	1163.7	1181.9
	H	180.17	1150.5	....	1168.8	1192.6	1216.3	1239.9	1263.6	1287.4
	S	0.3121	1.7568	....	1.7833	1.8158	1.8460	1.8743	1.9010	1.9265
15 (213.03)	V	0.0167	26.290	....	27.84	29.90	31.94	33.96	35.98	37.98
	U	181.16	1077.9	....	1091.4	1109.5	1127.6	1145.6	1163.7	1181.9
	H	181.21	1150.9	....	1168.7	1192.5	1216.2	1239.9	1263.6	1287.3
	S	0.3137	1.7552	....	1.7809	1.8134	1.8436	1.8720	1.8988	1.9242
20 (227.96)	V	0.0168	20.087	....	20.79	22.36	23.90	25.43	26.95	28.46
	U	196.21	1082.0	....	1090.2	1108.6	1126.9	1145.1	1163.3	1181.6
	H	196.27	1156.3	....	1167.1	1191.4	1215.4	1239.2	1263.0	1286.9
	S	0.3358	1.7320	....	1.7475	1.7805	1.8111	1.8397	1.8666	1.8921
25 (240.07)	V	0.0169	16.301	....	16.56	17.83	19.08	20.31	21.53	22.74
	U	208.44	1085.2	....	1089.0	1107.7	1126.2	1144.6	1162.9	1181.2
	H	208.52	1160.6	....	1165.6	1190.2	1214.5	1238.5	1262.5	1286.4
	S	0.3535	1.7141	....	1.7212	1.7547	1.7856	1.8145	1.8415	1.8672
30 (250.34)	V	0.0170	13.744	....	....	14.81	15.86	16.89	17.91	18.93
	U	218.84	1087.9	....	....	1106.8	1125.5	1144.0	1162.5	1180.9
	H	218.93	1164.1	....	....	1189.0	1213.6	1237.8	1261.9	1286.0
	S	0.3682	1.6995	....	....	1.7334	1.7647	1.7937	1.8210	1.8467

35 (259.29)	V	0.0171	11.896	....	....	12.65	13.56	14.45	15.33	16.21
	U	227.92	1090.1	....	....	1105.9	1124.8	1143.5	1162.0	1180.5
	H	228.03	1167.1	....	....	1187.8	1212.7	1237.1	1261.3	1285.5
	S	0.3809	1.6872	....	....	1.7152	1.7468	1.7761	1.8035	1.8294
40 (267.25)	V	0.0172	10.497	....	....	11.04	11.84	12.62	13.40	14.16
	U	236.02	1092.1	....	....	1104.9	1124.1	1142.9	1161.6	1180.2
	H	236.14	1169.8	....	....	1186.6	1211.7	1236.4	1260.8	1285.0
	S	0.3921	1.6765	....	....	1.6992	1.7312	1.7608	1.7883	1.8143
45 (274.44)	V	0.0172	9.399	....	....	9.777	10.50	11.20	11.89	12.58
	U	243.34	1093.8	....	....	1104.0	1123.4	1142.4	1161.2	1179.8
	H	243.49	1172.0	....	....	1185.4	1210.8	1235.7	1260.2	1284.6
	S	0.4021	1.6671	....	....	1.6849	1.7173	1.7471	1.7749	1.8009
50 (281.01)	V	0.0173	8.514	....	....	8.769	9.424	10.06	10.69	11.31
	U	250.05	1095.3	....	....	1103.0	1122.7	1141.8	1160.7	1179.5
	H	250.21	1174.1	....	....	1184.1	1209.9	1234.9	1259.6	1284.1
	S	0.4112	1.6586	....	....	1.6720	1.7048	1.7349	1.7628	1.7890
55 (287.08)	V	0.0173	7.785	....	....	7.945	8.546	9.130	9.702	10.27
	U	256.25	1096.7	....	....	1102.0	1121.9	1141.3	1160.3	1179.1
	H	256.43	1175.9	....	....	1182.8	1208.9	1234.2	1259.1	1283.6
	S	0.4196	1.6510	....	....	1.6601	1.6934	1.7237	1.7518	1.7781
60 (292.71)	V	0.0174	7.174	....	....	7.257	7.815	8.354	8.881	9.400
	U	262.02	1098.0	....	....	1101.0	1121.2	1140.7	1159.9	1178.8
	H	262.21	1177.6	....	....	1181.6	1208.0	1233.5	1258.5	1283.2
	S	0.4273	1.6440	....	....	1.6492	1.6829	1.7134	1.7417	1.7681
65 (297.98)	V	0.0174	6.653	....	....	6.675	7.195	7.697	8.186	8.667
	U	267.42	1099.1	....	....	1100.0	1120.4	1140.2	1159.4	1178.4
	H	267.63	1179.1	....	....	1180.3	1207.0	1232.7	1257.9	1282.7
	S	0.4344	1.6375	....	....	1.6390	1.6731	1.7040	1.7324	1.7589
70 (302.93)	V	0.0175	6.205	....	....	....	6.664	7.133	7.590	8.039
	U	272.51	1100.2	....	....	....	1119.7	1139.6	1159.0	1178.1
	H	272.74	1180.6	....	....	....	1206.0	1232.0	1257.3	1282.2
	S	0.4411	1.6316	....	....	....	1.6640	1.6951	1.7237	1.7504
75 (307.61)	V	0.0175	5.814	....	....	....	6.204	6.645	7.074	7.494
	U	277.32	1101.2	....	....	....	1118.9	1139.0	1158.5	1177.7
	H	277.56	1181.9	....	....	....	1205.0	1231.2	1256.7	1281.7
	S	0.4474	1.6260	....	....	....	1.6554	1.6868	1.7156	1.7424

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 600	700	800	900	1000	1100	1200
1 (101.74)	V	0.0161	333.60	631.1	690.7	750.3	809.9	869.5	929.0	988.6
	U	69.73	1044.1	1219.3	1256.7	1294.9	1334.0	1374.0	1414.9	1456.7
	H	69.73	1105.8	1336.1	1384.5	1433.7	1483.8	1534.9	1586.8	1639.7
	S	0.1326	1.9781	2.2708	2.3144	2.3551	2.3934	2.4296	2.4640	2.4969
5 (162.24)	V	0.0164	73.532	126.1	138.1	150.0	161.9	173.9	185.8	197.7
	U	130.18	1063.1	1219.2	1256.5	1294.8	1333.9	1373.9	1414.8	1456.7
	H	130.20	1131.1	1335.9	1384.3	1433.6	1483.7	1534.7	1586.7	1639.6
	S	0.2349	1.8443	2.0932	2.1369	2.1776	2.2159	2.2521	2.2866	2.3194
10 (193.21)	V	0.0166	38.420	63.03	69.00	74.98	80.94	86.91	92.87	98.84
	U	161.23	1072.3	1218.9	1256.4	1294.6	1333.7	1373.8	1414.7	1456.6
	H	161.26	1143.3	1335.5	1384.0	1433.4	1483.5	1534.6	1586.6	1639.5
	S	0.2836	1.7879	2.0166	2.0603	2.1011	2.1394	2.1757	2.2101	2.2430
14.696 (212.00)	V	0.0167	26.799	42.86	46.93	51.00	55.06	59.13	63.19	67.25
	U	180.12	1077.6	1218.7	1256.2	1294.5	1333.6	1373.7	1414.6	1456.5
	H	180.17	1150.5	1335.2	1383.8	1433.2	1483.4	1534.5	1586.5	1639.4
	S	0.3121	1.7568	1.9739	2.0177	2.0585	2.0969	2.1331	2.1676	2.2005
15 (213.03)	V	0.0167	26.290	41.99	45.98	49.96	53.95	57.93	61.90	65.88
	U	181.16	1077.9	1218.7	1256.2	1294.5	1333.6	1373.7	1414.6	1456.5
	H	181.21	1150.9	1335.2	1383.8	1433.2	1483.4	1534.5	1586.5	1639.4
	S	0.3137	1.7552	1.9717	2.0155	2.0563	2.0946	2.1309	2.1653	2.1982
20 (227.96)	V	0.0168	20.087	31.47	34.46	37.46	40.45	43.43	46.42	49.40
	U	196.21	1082.0	1218.4	1256.0	1294.3	1333.5	1373.6	1414.5	1456.4
	H	196.27	1156.3	1334.9	1383.5	1432.9	1483.2	1534.3	1586.3	1639.3
	S	0.3358	1.7320	1.9397	1.9836	2.0244	2.0628	2.0991	2.1336	2.1665
25 (240.07)	V	0.0169	16.301	25.15	27.56	29.95	32.35	34.74	37.13	39.52
	U	208.44	1085.2	1218.2	1255.8	1294.2	1333.4	1373.5	1414.4	1456.3
	H	208.52	1160.6	1334.6	1383.3	1432.7	1483.0	1534.2	1586.2	1639.2
	S	0.3535	1.7141	1.9149	1.9588	1.9997	2.0381	2.0744	2.1089	2.1418
30 (250.34)	V	0.0170	13.744	20.95	22.95	24.95	26.95	28.94	30.94	32.93
	U	218.84	1087.9	1218.0	1255.6	1294.0	1333.2	1373.3	1414.3	1456.3
	H	218.93	1164.1	1334.2	1383.0	1432.5	1482.8	1534.0	1586.1	1639.0
	S	0.3682	1.6995	1.8946	1.9386	1.9795	2.0179	2.0543	2.0888	2.1217

35 (259.29)	V	0.0171	11.896	17.94	19.66	21.38	23.09	24.80	26.51	28.22
	U	227.92	1090.1	1217.7	1255.4	1293.9	1333.1	1373.2	1414.3	1456.2
	H	228.03	1167.1	1333.9	1382.8	1432.3	1482.7	1533.9	1586.0	1638.9
	S	0.3809	1.6872	1.8774	1.9214	1.9624	2.0009	2.0372	2.0717	2.1046
40 (267.25)	V	0.0172	10.497	15.68	17.19	18.70	20.20	21.70	23.19	24.69
	U	236.02	1092.1	1217.5	1255.3	1293.7	1333.0	1373.1	1414.2	1456.1
	H	236.14	1169.8	1333.6	1382.5	1432.1	1482.5	1533.7	1585.8	1638.8
	S	0.3921	1.6765	1.8624	1.9065	1.9476	1.9860	2.0224	2.0569	2.0899
45 (274.44)	V	0.0172	9.399	13.93	15.28	16.61	17.95	19.28	20.61	21.94
	U	243.34	1093.8	1217.2	1255.1	1293.6	1332.9	1373.0	1414.1	1456.0
	H	243.49	1172.0	1333.3	1382.3	1431.9	1482.3	1533.6	1585.7	1638.7
	S	0.4021	1.6671	1.8492	1.8934	1.9345	1.9730	2.0093	2.0439	2.0768
50 (281.01)	V	0.0173	8.514	12.53	13.74	14.95	16.15	17.35	18.55	19.75
	U	250.05	1095.3	1217.0	1254.9	1293.4	1332.7	1372.9	1414.0	1455.9
	H	250.21	1174.1	1332.9	1382.0	1431.7	1482.2	1533.4	1585.6	1638.6
	S	0.4112	1.6586	1.8374	1.8816	1.9227	1.9613	1.9977	2.0322	2.0652
55 (287.08)	V	0.0173	7.785	11.38	12.48	13.58	14.68	15.77	16.86	17.95
	U	256.25	1096.7	1216.8	1254.7	1293.3	1332.6	1372.8	1413.9	1455.8
	H	256.43	1175.9	1332.6	1381.8	1431.5	1482.0	1533.3	1585.5	1638.5
	S	0.4196	1.6510	1.8266	1.8710	1.9121	1.9507	1.9871	2.0216	2.0546
60 (292.71)	V	0.0174	7.174	10.42	11.44	12.45	13.45	14.45	15.45	16.45
	U	262.02	1098.0	1216.5	1254.5	1293.1	1332.5	1372.7	1413.8	1455.8
	H	262.21	1177.6	1332.3	1381.5	1431.3	1481.8	1533.2	1585.3	1638.4
	S	0.4273	1.6440	1.8168	1.8612	1.9024	1.9410	1.9774	2.0120	2.0450
65 (297.98)	V	0.0174	6.653	9.615	10.55	11.48	12.41	13.34	14.26	15.18
	U	267.42	1099.1	1216.3	1254.3	1293.0	1332.4	1372.6	1413.7	1455.7
	H	267.63	1179.1	1331.9	1381.3	1431.1	1481.6	1533.0	1585.2	1638.3
	S	0.4344	1.6375	1.8077	1.8522	1.8935	1.9321	1.9685	2.0031	2.0361
70 (302.93)	V	0.0175	6.205	8.922	9.793	10.66	11.52	12.38	13.24	14.10
	U	272.51	1100.2	1216.0	1254.1	1292.8	1332.2	1372.5	1413.6	1455.6
	H	272.74	1180.6	1331.6	1381.0	1430.9	1481.5	1532.9	1585.1	1638.2
	S	0.4411	1.6316	1.7993	1.8439	1.8852	1.9238	1.9603	1.9949	2.0279
75 (307.61)	V	0.0175	5.814	8.320	9.135	9.945	10.75	11.55	12.35	13.15
	U	277.32	1101.2	1215.8	1254.0	1292.7	1332.1	1372.4	1413.5	1455.5
	H	277.56	1181.9	1331.3	1380.7	1430.7	1481.3	1532.7	1585.0	1638.1
	S	0.4474	1.6260	1.7915	1.8361	1.8774	1.9161	1.9526	1.9872	2.0202

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t(°F) 340	360	380	400	420	450	500
80 (312.04)	V	0.0176	5.471	5.715	5.885	6.053	6.218	6.381	6.622	7.018
	U	281.89	1102.1	1114.0	1122.3	1130.4	1138.4	1146.3	1158.1	1177.4
	H	282.15	1183.1	1198.6	1209.4	1220.0	1230.5	1240.8	1256.1	1281.3
	S	0.4534	1.6208	1.6405	1.6539	1.6667	1.6790	1.6909	1.7080	1.7349
85 (316.26)	V	0.0176	5.167	5.364	5.525	5.684	5.840	5.995	6.223	6.597
	U	286.24	1102.9	1113.1	1121.5	1129.7	1137.8	1145.8	1157.6	1177.0
	H	286.52	1184.2	1197.5	1208.4	1219.1	1229.7	1240.1	1255.5	1280.8
	S	0.4590	1.6159	1.6328	1.6463	1.6592	1.6716	1.6836	1.7008	1.7279
90 (320.28)	V	0.0177	4.895	5.051	5.205	5.356	5.505	5.652	5.869	6.223
	U	290.40	1103.7	1112.3	1120.8	1129.1	1137.2	1145.3	1157.2	1176.7
	H	290.69	1185.3	1196.4	1207.5	1218.3	1228.9	1239.4	1254.9	1280.3
	S	0.4643	1.6113	1.6254	1.6391	1.6521	1.6646	1.6767	1.6940	1.7212
95 (324.13)	V	0.0177	4.651	4.771	4.919	5.063	5.205	5.345	5.551	5.889
	U	294.38	1104.5	1111.4	1120.0	1128.4	1136.6	1144.7	1156.7	1176.3
	H	294.70	1186.2	1195.3	1206.5	1217.4	1228.1	1238.7	1254.3	1279.8
	S	0.4694	1.6069	1.6184	1.6322	1.6453	1.6580	1.6701	1.6876	1.7149
100 (327.82)	V	0.0177	4.431	4.519	4.660	4.799	4.935	5.068	5.266	5.588
	U	298.21	1105.2	1110.6	1119.2	1127.7	1136.0	1144.2	1156.3	1175.9
	H	298.54	1187.2	1194.2	1205.5	1216.5	1227.4	1238.0	1253.7	1279.3
	S	0.4743	1.6027	1.6116	1.6255	1.6389	1.6516	1.6638	1.6814	1.7088
105 (331.37)	V	0.0178	4.231	4.291	4.427	4.560	4.690	4.818	5.007	5.315
	U	301.89	1105.8	1109.7	1118.5	1127.0	1135.4	1143.7	1155.8	1175.6
	H	302.24	1188.0	1193.1	1204.5	1215.6	1226.6	1237.3	1253.1	1278.8
	S	0.4790	1.5988	1.6051	1.6192	1.6326	1.6455	1.6578	1.6755	1.7031
110 (334.79)	V	0.0178	4.048	4.083	4.214	4.343	4.468	4.591	4.772	5.068
	U	305.44	1106.5	1108.8	1117.7	1126.4	1134.8	1143.1	1155.3	1175.2
	H	305.80	1188.9	1191.9	1203.5	1214.7	1225.8	1236.6	1252.5	1278.3
	S	0.4834	1.5950	1.5988	1.6131	1.6267	1.6396	1.6521	1.6698	1.6975
115 (338.08)	V	0.0179	3.881	3.894	4.020	4.144	4.265	4.383	4.558	4.841
	U	308.87	1107.0	1107.9	1116.9	1125.7	1134.2	1142.6	1154.8	1174.8
	H	309.25	1189.6	1190.8	1202.5	1213.8	1225.0	1235.8	1251.8	1277.9
	S	0.4877	1.5913	1.5928	1.6072	1.6209	1.6340	1.6465	1.6644	1.6922

120	V	0.0179	3.728	....	3.842	3.962	4.079	4.193	4.361	4.634
(341.27)	U	312.19	1107.6	....	1116.1	1124.9	1133.6	1142.0	1154.4	1174.5
	H	312.58	1190.4	....	1201.4	1212.9	1224.1	1235.1	1251.2	1277.4
	S	0.4919	1.5879	....	1.6015	1.6154	1.6286	1.6412	1.6592	1.6872
125	V	0.0179	3.586	....	3.679	3.794	3.907	4.018	4.180	4.443
(344.35)	U	315.40	1108.1	....	1115.3	1124.2	1132.9	1141.4	1153.9	1174.1
	H	315.82	1191.1	....	1200.4	1212.0	1223.3	1234.4	1250.6	1276.9
	S	0.4959	1.5845	....	1.5960	1.6100	1.6233	1.6360	1.6541	1.6823
130	V	0.0180	3.454	....	3.527	3.639	3.749	3.856	4.013	4.267
(347.33)	U	318.52	1108.6	....	1114.5	1123.5	1132.3	1140.9	1153.4	1173.7
	H	318.95	1191.7	....	1199.4	1211.1	1222.5	1233.6	1249.9	1276.4
	S	0.4998	1.5813	....	1.5907	1.6048	1.6182	1.6310	1.6493	1.6775
135	V	0.0180	3.332	....	3.387	3.496	3.602	3.706	3.858	4.104
(350.23)	U	321.55	1109.1	....	1113.7	1122.8	1131.7	1140.3	1152.9	1173.3
	H	322.00	1192.4	....	1198.3	1210.1	1221.6	1232.9	1249.3	1275.8
	S	0.5035	1.5782	....	1.5855	1.5997	1.6133	1.6262	1.6446	1.6730
140	V	0.0180	3.219	....	3.257	3.363	3.466	3.567	3.714	3.953
(353.04)	U	324.49	1109.6	....	1112.9	1122.1	1131.0	1139.7	1152.4	1172.9
	H	324.96	1193.0	....	1197.2	1209.2	1220.8	1232.1	1248.7	1275.3
	S	0.5071	1.5752	....	1.5804	1.5948	1.6085	1.6215	1.6400	1.6686
145	V	0.0181	3.113	....	3.135	3.239	3.339	3.437	3.580	3.812
(355.77)	U	327.36	1110.0	....	1112.0	1121.3	1130.4	1139.1	1151.9	1172.6
	H	327.84	1193.5	....	1196.1	1208.2	1220.0	1231.4	1248.0	1274.8
	S	0.5107	1.5723	....	1.5755	1.5901	1.6039	1.6170	1.6356	1.6643
150	V	0.0181	3.014	....	3.022	3.123	3.221	3.316	3.455	3.680
(358.43)	U	330.15	1110.4	....	1111.2	1120.6	1129.7	1138.6	1151.4	1172.2
	H	330.65	1194.1	....	1195.1	1207.3	1219.1	1230.6	1247.4	1274.3
	S	0.5141	1.5695	....	1.5707	1.5854	1.5993	1.6126	1.6313	1.6602
155	V	0.0181	2.921	....	....	3.014	3.110	3.203	3.339	3.557
(361.02)	U	332.87	1110.8	....	....	1119.8	1129.0	1138.0	1150.9	1171.8
	H	333.39	1194.6	....	....	1206.3	1218.2	1229.8	1246.7	1273.8
	S	0.5174	1.5668	....	....	1.5809	1.5949	1.6083	1.6271	1.6561
160	V	0.0182	2.834	....	....	2.913	3.006	3.097	3.229	3.441
(363.55)	U	335.53	1111.2	....	....	1119.1	1128.4	1137.4	1150.4	1171.4
	H	336.07	1195.1	....	....	1205.3	1217.4	1229.1	1246.0	1273.3
	S	0.5206	1.5641	....	....	1.5764	1.5906	1.6041	1.6231	1.6522

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t(°F) 600	700	800	900	1000	1100	1200
80 (312.04)	V	0.0176	5.471	7.794	8.560	9.319	10.08	10.83	11.58	12.33
	U	281.89	1102.1	1215.5	1253.8	1292.5	1332.0	1372.3	1413.4	1455.4
	H	282.15	1183.1	1330.9	1380.5	1430.5	1481.1	1532.6	1584.9	1638.0
	S	0.4534	1.6208	1.7842	1.8289	1.8702	1.9089	1.9454	1.9800	2.0131
85 (316.26)	V	0.0176	5.167	7.330	8.052	8.768	9.480	10.19	10.90	11.60
	U	286.24	1102.9	1215.3	1253.6	1292.4	1331.9	1372.2	1413.3	1455.4
	H	286.52	1184.2	1330.6	1380.2	1430.3	1481.0	1532.4	1584.7	1637.9
	S	0.4590	1.6159	1.7772	1.8220	1.8634	1.9021	1.9386	1.9733	2.0063
90 (320.28)	V	0.0177	4.895	6.917	7.600	8.277	8.950	9.621	10.29	10.96
	U	290.40	1103.7	1215.0	1253.4	1292.2	1331.7	1372.0	1413.2	1455.3
	H	290.69	1185.3	1330.2	1380.0	1430.1	1480.8	1532.3	1584.6	1637.8
	S	0.4643	1.6113	1.7707	1.8156	1.8570	1.8957	1.9323	1.9669	2.0000
95 (324.13)	V	0.0177	4.651	6.548	7.196	7.838	8.477	9.113	9.747	10.38
	U	294.38	1104.5	1214.8	1253.2	1292.1	1331.6	1371.9	1413.1	1455.2
	H	294.70	1186.2	1329.9	1379.7	1429.9	1480.6	1532.1	1584.5	1637.7
	S	0.4694	1.6069	1.7645	1.8094	1.8509	1.8897	1.9262	1.9609	1.9940
100 (327.82)	V	0.0177	4.431	6.216	6.833	7.443	8.050	8.655	9.258	9.860
	U	298.21	1105.2	1214.5	1253.0	1291.9	1331.5	1371.8	1413.0	1455.1
	H	298.54	1187.2	1329.6	1379.5	1429.7	1480.4	1532.0	1584.4	1637.6
	S	0.4743	1.6027	1.7586	1.8036	1.8451	1.8839	1.9205	1.9552	1.9883
105 (331.37)	V	0.0178	4.231	5.915	6.504	7.086	7.665	8.241	8.816	9.389
	U	301.89	1105.8	1214.3	1252.8	1291.8	1331.3	1371.7	1412.9	1455.0
	H	302.24	1188.0	1329.2	1379.2	1429.4	1480.3	1531.8	1584.2	1637.5
	S	0.4790	1.5988	1.7530	1.7981	1.8396	1.8785	1.9151	1.9498	1.9828
110 (334.79)	V	0.0178	4.048	5.642	6.205	6.761	7.314	7.865	8.413	8.961
	U	305.44	1106.5	1214.0	1252.7	1291.6	1331.2	1371.6	1412.8	1455.0
	H	305.80	1188.9	1328.9	1378.9	1429.2	1480.1	1531.7	1584.1	1637.4
	S	0.4834	1.5950	1.7476	1.7928	1.8344	1.8732	1.9099	1.9446	1.9777
115 (338.08)	V	0.0179	3.881	5.392	5.932	6.465	6.994	7.521	8.046	8.570
	U	308.87	1107.0	1213.8	1252.5	1291.5	1331.1	1371.5	1412.8	1454.9
	H	309.25	1189.6	1328.6	1378.7	1429.0	1479.9	1531.6	1584.0	1637.2
	S	0.4877	1.5913	1.7425	1.7877	1.8294	1.8682	1.9049	1.9396	1.9727

120 (341.27)	V	0.0179	3.728	5.164	5.681	6.193	6.701	7.206	7.710	8.212
	U	312.19	1107.6	1213.5	1252.3	1291.3	1331.0	1371.4	1412.7	1454.8
	H	312.58	1190.4	1328.2	1378.4	1428.8	1479.8	1531.4	1583.9	1637.1
	S	0.4919	1.5879	1.7376	1.7829	1.8246	1.8635	1.9001	1.9349	1.9680
125 (344.35)	V	0.0179	3.586	4.953	5.451	5.943	6.431	6.916	7.400	7.882
	U	315.40	1108.1	1213.3	1252.1	1291.2	1330.8	1371.3	1412.6	1454.7
	H	315.82	1191.1	1327.9	1378.2	1428.6	1479.6	1531.3	1583.7	1637.0
	S	0.4959	1.5845	1.7328	1.7782	1.8199	1.8589	1.8955	1.9303	1.9634
130 (347.33)	V	0.0180	3.454	4.759	5.238	5.712	6.181	6.649	7.114	7.578
	U	318.52	1108.6	1213.0	1251.9	1291.0	1330.7	1371.2	1412.5	1454.6
	H	318.95	1191.7	1327.5	1377.9	1428.4	1479.4	1531.1	1583.6	1636.9
	S	0.4998	1.5813	1.7283	1.7737	1.8155	1.8545	1.8911	1.9259	1.9591
135 (350.23)	V	0.0180	3.332	4.579	5.042	5.498	5.951	6.401	6.849	7.296
	U	321.55	1109.1	1212.8	1251.7	1290.9	1330.6	1371.1	1412.4	1454.5
	H	322.00	1192.4	1327.2	1377.7	1428.2	1479.2	1531.0	1583.5	1636.8
	S	0.5035	1.5782	1.7239	1.7694	1.8112	1.8502	1.8869	1.9217	1.9548
140 (353.04)	V	0.0180	3.219	4.412	4.859	5.299	5.736	6.171	6.604	7.035
	U	324.49	1109.6	1212.5	1251.5	1290.7	1330.5	1371.0	1412.3	1454.5
	H	324.96	1193.0	1326.8	1377.4	1428.0	1479.1	1530.8	1583.4	1636.7
	S	0.5071	1.5752	1.7196	1.7652	1.8071	1.8461	1.8828	1.9176	1.9508
145 (355.77)	V	0.0181	3.113	4.256	4.689	5.115	5.537	5.957	6.375	6.791
	U	327.36	1110.0	1212.3	1251.3	1290.6	1330.3	1370.9	1412.2	1454.4
	H	327.84	1193.5	1326.5	1377.1	1427.8	1478.9	1530.7	1583.2	1636.6
	S	0.5107	1.5723	1.7155	1.7612	1.8031	1.8421	1.8789	1.9137	1.9469
150 (358.43)	V	0.0181	3.014	4.111	4.530	4.942	5.351	5.757	6.161	6.564
	U	330.15	1110.4	1212.0	1251.1	1290.4	1330.2	1370.7	1412.1	1454.3
	H	330.65	1194.1	1326.1	1376.9	1427.6	1478.7	1530.5	1583.1	1636.5
	S	0.5141	1.5695	1.7115	1.7573	1.7992	1.8383	1.8751	1.9099	1.9431
155 (361.02)	V	0.0181	2.921	3.975	4.381	4.781	5.177	5.570	5.961	6.352
	U	332.87	1110.8	1211.8	1251.0	1290.3	1330.1	1370.6	1412.0	1454.2
	H	333.39	1194.6	1325.8	1376.6	1427.4	1478.6	1530.4	1583.0	1636.4
	S	0.5174	1.5668	1.7077	1.7535	1.7955	1.8346	1.8714	1.9062	1.9394
160 (363.55)	V	0.0182	2.834	3.848	4.242	4.629	5.013	5.395	5.774	6.152
	U	335.53	1111.2	1211.5	1250.8	1290.1	1330.0	1370.5	1411.9	1454.1
	H	336.07	1195.1	1325.4	1376.4	1427.2	1478.4	1530.3	1582.9	1636.3
	S	0.5206	1.5641	1.7039	1.7499	1.7919	1.8310	1.8678	1.9027	1.9359

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	400	420	440	460	480	500	550
				TEMPERATURA: t (°F)						
165 (366.02)	V	0.0182	2.751	2.908	2.997	3.083	3.168	3.251	3.333	3.533
	U	338.12	1111.6	1127.7	1136.8	1145.6	1154.2	1162.7	1171.0	1191.3
	H	338.68	1195.6	1216.5	1228.3	1239.7	1251.0	1261.9	1272.8	1299.2
	S	0.5238	1.5616	1.5864	1.6000	1.6129	1.6252	1.6370	1.6484	1.6753
170 (368.42)	V	0.0182	2.674	2.816	2.903	2.987	3.070	3.151	3.231	3.425
	U	340.66	1111.9	1127.0	1136.2	1145.1	1153.7	1162.3	1170.6	1191.0
	H	341.24	1196.0	1215.6	1227.5	1239.0	1250.3	1261.4	1272.2	1298.8
	S	0.5269	1.5591	1.5823	1.5960	1.6090	1.6214	1.6333	1.6447	1.6717
175 (370.77)	V	0.0182	2.601	2.729	2.814	2.897	2.977	3.056	3.134	3.324
	U	343.15	1112.2	1126.3	1135.6	1144.5	1153.3	1161.8	1170.2	1190.7
	H	343.74	1196.4	1214.7	1226.7	1238.3	1249.7	1260.8	1271.7	1298.4
	S	0.5299	1.5567	1.5783	1.5921	1.6051	1.6176	1.6296	1.6411	1.6682
180 (373.08)	V	0.0183	2.531	2.647	2.730	2.811	2.890	2.967	3.043	3.229
	U	345.58	1112.5	1125.6	1134.9	1144.0	1152.8	1161.4	1169.8	1190.4
	H	346.19	1196.9	1213.8	1225.9	1237.6	1249.0	1260.2	1271.2	1297.9
	S	0.5328	1.5543	1.5743	1.5882	1.6014	1.6140	1.6260	1.6376	1.6647
184 (375.33)	V	0.0183	2.465	2.570	2.651	2.730	2.807	2.883	2.957	3.138
	U	347.96	1112.8	1124.9	1134.3	1143.4	1152.3	1160.9	1169.4	1190.1
	H	348.58	1197.2	1212.9	1225.1	1236.9	1248.4	1259.6	1270.7	1297.5
	S	0.5356	1.5520	1.5705	1.5845	1.5978	1.6104	1.6225	1.6341	1.6614
190 (377.53)	V	0.0183	2.403	2.496	2.576	2.654	2.729	2.803	2.876	3.052
	U	350.29	1113.1	1124.2	1133.7	1142.9	1151.8	1160.5	1169.0	1189.8
	H	350.94	1197.6	1212.0	1224.3	1236.2	1247.7	1259.0	1270.1	1297.1
	S	0.5384	1.5498	1.5667	1.5808	1.5942	1.6069	1.6191	1.6307	1.6581
195 (379.69)	V	0.0184	2.344	2.426	2.505	2.581	2.655	2.727	2.798	2.971
	U	352.58	1113.4	1123.5	1133.1	1142.3	1151.3	1160.0	1168.6	1189.4
	H	353.24	1198.0	1211.1	1223.4	1235.4	1247.1	1258.4	1269.6	1296.6
	S	0.5412	1.5476	1.5630	1.5772	1.5907	1.6035	1.6157	1.6274	1.6549
200 (381.80)	V	0.0184	2.287	2.360	2.437	2.511	2.584	2.655	2.725	2.894
	U	354.82	1113.7	1122.8	1132.4	1141.7	1150.8	1159.6	1168.2	1189.1
	H	355.51	1198.3	1210.1	1222.6	1234.7	1246.4	1257.9	1269.0	1296.2
	S	0.5438	1.5454	1.5593	1.5737	1.5872	1.6001	1.6124	1.6242	1.6518

205 (383.88)	V	0.0184	2.233	2.297	2.372	2.446	2.517	2.587	2.655	2.820
	U	357.03	1113.9	1122.1	1131.8	1141.2	1150.3	1159.1	1167.8	1188.8
	H	357.73	1198.7	1209.2	1221.8	1234.0	1245.8	1257.3	1268.5	1295.8
	S	0.5465	1.5434	1.5557	1.5702	1.5839	1.5969	1.6092	1.6211	1.6488
210 (385.92)	V	0.0184	2.182	2.236	2.311	2.383	2.453	2.521	2.588	2.750
	U	359.20	1114.2	1121.3	1131.2	1140.6	1149.8	1158.7	1167.4	1188.5
	H	359.91	1199.0	1208.2	1221.0	1233.2	1245.1	1256.7	1268.0	1295.3
	S	0.5490	1.5413	1.5522	1.5668	1.5806	1.5936	1.6061	1.6180	1.6458
215 (387.91)	V	0.0185	2.133	2.179	2.252	2.323	2.392	2.459	2.524	2.684
	U	361.32	1114.4	1120.6	1130.5	1140.0	1149.3	1158.2	1167.0	1188.1
	H	362.06	1199.3	1207.3	1220.1	1232.5	1244.4	1256.0	1267.4	1294.9
	S	0.5515	1.5393	1.5487	1.5634	1.5773	1.5905	1.6030	1.6149	1.6429
220 (389.88)	V	0.0185	2.086	2.124	2.196	2.266	2.333	2.399	2.464	2.620
	U	363.41	1114.6	1119.9	1129.9	1139.5	1148.7	1157.8	1166.6	1187.8
	H	364.17	1199.6	1206.3	1219.3	1231.7	1243.7	1255.4	1266.9	1294.5
	S	0.5540	1.5374	1.5453	1.5601	1.5741	1.5873	1.5999	1.6120	1.6400
225 (391.80)	V	0.0185	2.041	2.071	2.143	2.211	2.278	2.342	2.406	2.559
	U	365.47	1114.9	1119.1	1129.2	1138.9	1148.2	1157.3	1166.1	1187.5
	H	366.24	1199.9	1205.4	1218.4	1230.9	1243.1	1254.8	1266.3	1294.0
	S	0.5564	1.5354	1.5419	1.5569	1.5710	1.5843	1.5969	1.6090	1.6372
230 (393.70)	V	0.0185	1.9985	2.021	2.091	2.159	2.224	2.288	2.350	2.501
	U	367.49	1115.1	1118.4	1128.5	1138.3	1147.7	1156.8	1165.7	1187.2
	H	368.28	1200.1	1204.4	1217.5	1230.2	1242.4	1254.2	1265.7	1293.6
	S	0.5588	1.5336	1.5385	1.5537	1.5679	1.5813	1.5940	1.6062	1.6344
235 (395.56)	V	0.0186	1.9573	1.973	2.042	2.109	2.173	2.236	2.297	2.445
	U	369.48	1115.3	1117.6	1127.9	1137.7	1147.2	1156.4	1165.3	1186.8
	H	370.29	1200.4	1203.4	1216.7	1229.4	1241.7	1253.6	1265.2	1293.1
	S	0.5611	1.5317	1.5353	1.5505	1.5648	1.5783	1.5911	1.6033	1.6317
240 (397.39)	V	0.0186	1.9177	1.927	1.995	2.061	2.124	2.186	2.246	2.391
	U	371.45	1115.5	1116.8	1127.2	1137.1	1146.6	1155.9	1164.9	1186.5
	H	372.27	1200.6	1202.4	1215.8	1228.6	1241.0	1253.0	1264.6	1292.7
	S	0.5634	1.5299	1.5320	1.5474	1.5618	1.5754	1.5883	1.6006	1.6291
245 (399.19)	V	0.0186	1.8797	1.882	1.950	2.015	2.077	2.138	2.197	2.340
	U	373.38	1115.6	1116.1	1126.5	1136.5	1146.1	1155.4	1164.4	1186.2
	H	374.22	1200.9	1201.4	1214.9	1227.8	1240.3	1252.3	1264.1	1292.3
	S	0.5657	1.5281	1.5288	1.5443	1.5588	1.5725	1.5855	1.5978	1.6265

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 600	700	800	900	1000	1100	1200
165 (366.02)	V	0.0182	2.751	3.728	4.111	4.487	4.860	5.230	5.598	5.965
	U	338.12	1111.6	1211.3	1250.6	1289.9	1329.8	1370.4	1411.8	1454.1
	H	338.68	1195.6	1325.1	1376.1	1427.0	1478.2	1530.1	1582.7	1636.2
	S	0.5238	1.5616	1.7003	1.7463	1.7884	1.8275	1.8643	1.8992	1.9324
170 (368.42)	V	0.0182	2.674	3.616	3.988	4.354	4.715	5.075	5.432	5.789
	U	340.66	1111.9	1211.0	1250.4	1289.8	1329.7	1370.3	1411.7	1454.0
	H	341.24	1196.0	1324.7	1375.8	1426.8	1478.0	1530.0	1582.6	1636.1
	S	0.5269	1.5591	1.6968	1.7428	1.7850	1.8241	1.8610	1.8959	1.9291
175 (370.77)	V	0.0182	2.601	3.510	3.872	4.227	4.579	4.929	5.276	5.623
	U	343.15	1112.2	1210.7	1250.2	1289.6	1329.6	1370.2	1411.6	1453.9
	H	343.74	1196.4	1324.4	1375.6	1426.5	1477.9	1529.8	1582.5	1636.0
	S	0.5299	1.5567	1.6933	1.7395	1.7816	1.8208	1.8577	1.8926	1.9258
180 (373.08)	V	0.0183	2.531	3.409	3.762	4.108	4.451	4.791	5.129	5.466
	U	345.58	1112.5	1210.5	1250.0	1289.5	1329.4	1370.1	1411.5	1453.8
	H	346.19	1196.9	1324.0	1375.3	1426.3	1477.7	1529.7	1582.4	1635.9
	S	0.5328	1.5543	1.6900	1.7362	1.7784	1.8176	1.8545	1.8894	1.9227
185 (375.33)	V	0.0183	2.465	3.314	3.658	3.996	4.329	4.660	4.989	5.317
	U	347.96	1112.8	1210.2	1249.8	1289.3	1329.3	1370.0	1411.4	1453.7
	H	348.58	1197.2	1323.7	1375.1	1426.1	1477.5	1529.5	1582.3	1635.8
	S	0.5356	1.5520	1.6867	1.7330	1.7753	1.8145	1.8514	1.8864	1.9196
190 (377.53)	V	0.0183	2.403	3.225	3.560	3.889	4.214	4.536	4.857	5.177
	U	350.29	1113.1	1209.9	1249.6	1289.2	1329.2	1369.9	1411.3	1453.7
	H	350.94	1197.6	1323.3	1374.8	1425.9	1477.4	1529.4	1582.1	1635.7
	S	0.5384	1.5498	1.6835	1.7299	1.7722	1.8115	1.8484	1.8834	1.9166
195 (379.69)	V	0.0184	2.344	3.139	3.467	3.788	4.105	4.419	4.732	5.043
	U	352.58	1113.4	1209.7	1249.4	1289.0	1329.1	1369.8	1411.3	1453.6
	H	353.24	1198.0	1323.0	1374.5	1425.7	1477.2	1529.2	1582.0	1635.6
	S	0.5412	1.5476	1.6804	1.7269	1.7692	1.8085	1.8455	1.8804	1.9137
200 (381.80)	V	0.0184	2.287	3.058	3.378	3.691	4.001	4.308	4.613	4.916
	U	354.82	1113.7	1209.4	1249.2	1288.9	1328.9	1369.7	1411.2	1453.5
	H	355.51	1198.3	1322.6	1374.3	1425.5	1477.0	1529.1	1581.9	1635.4
	S	0.5438	1.5454	1.6773	1.7239	1.7663	1.8057	1.8426	1.8776	1.9109

205 (383.88)	V	0.0184	2.233	2.981	3.294	3.600	3.902	4.202	4.499	4.796
	U	357.03	1113.9	1209.2	1249.0	1288.7	1328.8	1369.6	1411.1	1453.4
	H	357.73	1198.7	1322.3	1374.0	1425.3	1476.8	1528.9	1581.8	1635.3
	S	0.5465	1.5434	1.6744	1.7210	1.7635	1.8028	1.8398	1.8748	1.9081
210 (385.92)	V	0.0184	2.182	2.908	3.214	3.513	3.808	4.101	4.392	4.681
	U	359.20	1114.2	1208.9	1248.8	1288.6	1328.7	1369.4	1411.0	1453.3
	H	359.91	1199.0	1321.9	1373.7	1425.1	1476.7	1528.8	1581.6	1635.2
	S	0.5490	1.5413	1.6715	1.7182	1.7607	1.8001	1.8371	1.8721	1.9054
215 (387.91)	V	0.0185	2.133	2.838	3.137	3.430	3.718	4.004	4.289	4.572
	U	361.32	1114.4	1208.6	1248.7	1288.4	1328.6	1369.3	1410.9	1453.2
	H	362.06	1199.3	1321.5	1373.5	1424.9	1476.5	1528.7	1581.5	1635.1
	S	0.5515	1.5393	1.6686	1.7155	1.7580	1.7974	1.8344	1.8694	1.9028
220 (389.88)	V	0.0185	2.086	2.771	3.064	3.350	3.633	3.912	4.190	4.467
	U	363.41	1114.6	1208.4	1248.5	1288.3	1328.4	1369.2	1410.8	1453.2
	H	364.17	1199.6	1321.2	1373.2	1424.7	1476.3	1528.5	1581.4	1635.0
	S	0.5540	1.5374	1.6658	1.7128	1.7553	1.7948	1.8318	1.8668	1.9002
225 (391.80)	V	0.0185	2.041	2.707	2.994	3.275	3.551	3.825	4.097	4.367
	U	365.47	1114.9	1208.1	1248.3	1288.1	1328.3	1369.1	1410.7	1453.1
	H	366.24	1199.9	1320.8	1372.9	1424.5	1476.1	1528.4	1581.3	1634.9
	S	0.5564	1.5354	1.6631	1.7101	1.7527	1.7922	1.8293	1.8643	1.8977
230 (393.70)	V	0.0185	1.9984	2.646	2.928	3.202	3.473	3.741	4.007	4.272
	U	367.49	1115.1	1207.8	1248.1	1288.0	1328.2	1369.0	1410.6	1453.0
	H	368.28	1200.1	1320.4	1372.7	1424.2	1476.0	1528.2	1581.1	1634.8
	S	0.5588	1.5336	1.6604	1.7075	1.7502	1.7897	1.8268	1.8618	1.8952
235 (395.56)	V	0.0186	1.9573	2.588	2.864	3.133	3.398	3.660	3.921	4.180
	U	369.48	1115.3	1207.6	1247.9	1287.8	1328.0	1368.9	1410.5	1452.9
	H	370.29	1200.4	1320.1	1372.4	1424.0	1475.8	1528.1	1581.0	1634.7
	S	0.5611	1.5317	1.6578	1.7050	1.7477	1.7872	1.8243	1.8594	1.8928
240 (397.39)	V	0.0186	1.9177	2.532	2.802	3.066	3.326	3.583	3.839	4.093
	U	371.45	1115.5	1207.3	1247.7	1287.7	1327.9	1368.8	1410.4	1452.8
	H	372.27	1200.6	1319.7	1372.1	1423.8	1475.6	1527.9	1580.9	1634.6
	S	0.5634	1.5299	1.6552	1.7025	1.7452	1.7848	1.8219	1.8570	1.8904
245 (399.19)	V	0.0186	1.8797	2.478	2.744	3.002	3.257	3.509	3.760	4.009
	U	373.38	1115.6	1207.0	1247.5	1287.5	1327.8	1368.7	1410.3	1452.8
	H	374.22	1200.9	1319.4	1371.9	1423.6	1475.5	1527.8	1580.8	1634.5
	S	0.5657	1.5281	1.6527	1.7000	1.7428	1.7824	1.8196	1.8547	1.8881

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	420	440	460	480	500	520	550
				TEMPERATURA: t (°F)						
250 (400.97)	V	0.0187	1.8432	1.907	1.970	2.032	2.092	2.150	2.207	2.291
	U	375.28	1115.8	1125.8	1135.9	1145.6	1154.9	1164.0	1172.9	1185.8
	H	376.14	1201.1	1214.0	1227.1	1239.6	1251.7	1263.5	1275.0	1291.8
	S	0.5679	1.5264	1.5413	1.5559	1.5697	1.5827	1.5951	1.6070	1.6239
255 (402.72)	V	0.0187	1.8080	1.865	1.928	1.989	2.048	2.105	2.161	2.244
	U	377.15	1116.0	1125.1	1135.3	1145.0	1154.5	1163.6	1172.5	1185.5
	H	378.04	1201.3	1213.1	1226.3	1238.9	1251.1	1262.9	1274.5	1291.4
	S	0.5701	1.5247	1.5383	1.5530	1.5669	1.5800	1.5925	1.6044	1.6214
260 (404.44)	V	0.0187	1.7742	1.825	1.887	1.947	2.005	2.062	2.117	2.198
	U	379.00	1116.2	1124.5	1134.7	1144.5	1154.0	1163.1	1172.1	1185.1
	H	379.90	1201.5	1212.2	1225.5	1238.2	1250.4	1262.4	1274.0	1290.9
	S	0.5722	1.5230	1.5353	1.5502	1.5642	1.5774	1.5899	1.6019	1.6189
265 (406.13)	V	0.0187	1.7416	1.786	1.848	1.907	1.964	2.020	2.075	2.154
	U	380.83	1116.3	1123.8	1134.1	1144.0	1153.5	1162.7	1171.7	1184.8
	H	381.74	1201.7	1211.3	1224.7	1237.5	1249.8	1261.8	1273.4	1290.4
	S	0.5743	1.5214	1.5324	1.5474	1.5614	1.5747	1.5873	1.5993	1.6165
270 (407.80)	V	0.0188	1.7101	1.749	1.810	1.868	1.925	1.980	2.034	2.112
	U	382.62	1116.5	1123.1	1133.5	1143.4	1153.0	1162.3	1171.3	1184.5
	H	383.56	1201.9	1210.4	1223.9	1236.7	1249.2	1261.2	1272.9	1290.0
	S	0.5764	1.5197	1.5295	1.5446	1.5588	1.5721	1.5848	1.5969	1.6140
275 (409.45)	V	0.0188	1.6798	1.713	1.773	1.831	1.887	1.941	1.994	2.071
	U	384.40	1116.6	1122.3	1132.8	1142.9	1152.5	1161.8	1170.9	1184.1
	H	385.35	1202.1	1209.5	1223.1	1236.0	1248.5	1260.6	1272.4	1289.5
	S	0.5784	1.5181	1.5266	1.5419	1.5561	1.5696	1.5823	1.5944	1.6117
280 (411.07)	V	0.0188	1.6505	1.678	1.738	1.795	1.850	1.904	1.956	2.032
	U	386.15	1116.7	1121.6	1132.2	1142.3	1152.0	1161.4	1170.5	1183.8
	H	387.12	1202.3	1208.6	1222.2	1235.3	1247.9	1260.0	1271.9	1289.1
	S	0.5805	1.5166	1.5238	1.5391	1.5535	1.5670	1.5798	1.5920	1.6093
285 (412.67)	V	0.0188	1.6222	1.645	1.704	1.760	1.815	1.868	1.919	1.994
	U	387.88	1116.9	1120.9	1131.6	1141.7	1151.5	1160.9	1170.1	1183.4
	H	388.87	1202.4	1207.6	1221.4	1234.6	1247.2	1259.4	1271.3	1288.6
	S	0.5824	1.5150	1.5210	1.5365	1.5509	1.5645	1.5774	1.5897	1.6070

290 (414.25)	V	0.0188	1.5948	1.612	1.671	1.727	1.780	1.833	1.884	1.958
	U	389.59	1117.0	1120.2	1130.9	1141.2	1151.0	1160.5	1169.7	1183.1
	H	390.60	1202.6	1206.7	1220.6	1233.8	1246.6	1258.9	1270.8	1288.1
	S	0.5844	1.5135	1.5182	1.5338	1.5484	1.5621	1.5750	1.5873	1.6048
295 (415.81)	V	0.0189	1.5684	1.581	1.639	1.694	1.747	1.799	1.849	1.922
	U	391.27	1117.1	1119.5	1130.3	1140.6	1150.5	1160.0	1169.3	1182.7
	H	392.30	1202.7	1205.8	1219.7	1233.1	1245.9	1258.3	1270.2	1287.7
	S	0.5863	1.5120	1.5155	1.5312	1.5458	1.5596	1.5726	1.5850	1.6025
300 (417.35)	V	0.0189	1.5427	1.551	1.608	1.663	1.715	1.766	1.816	1.888
	U	392.94	1117.2	1118.7	1129.6	1140.0	1150.0	1159.6	1168.9	1182.4
	H	393.99	1202.9	1204.8	1218.9	1232.3	1245.2	1257.7	1269.7	1287.2
	S	0.5882	1.5105	1.5127	1.5286	1.5433	1.5572	1.5703	1.5827	1.6003
310 (420.36)	V	0.0189	1.4939	....	1.549	1.603	1.655	1.704	1.753	1.823
	U	396.21	1117.5	....	1128.3	1138.9	1149.0	1158.7	1168.1	1181.7
	H	397.30	1203.2	....	1217.2	1230.8	1243.9	1256.5	1268.6	1286.3
	S	0.5920	1.5076	....	1.5234	1.5384	1.5525	1.5657	1.5782	1.5960
320 (423.31)	V	0.0190	1.4480	....	1.494	1.547	1.597	1.646	1.694	1.762
	U	399.41	1117.7	....	1127.0	1137.7	1147.9	1157.8	1167.2	1181.0
	H	400.53	1203.4	....	1215.5	1229.3	1242.5	1255.2	1267.5	1285.3
	S	0.5956	1.5048	....	1.5184	1.5336	1.5478	1.5612	1.5739	1.5918
330 (426.18)	V	0.0190	1.4048	....	1.442	1.494	1.544	1.591	1.638	1.705
	U	402.53	1117.8	....	1125.7	1136.6	1146.9	1156.8	1166.4	1180.2
	H	403.70	1203.6	....	1213.8	1227.8	1241.2	1254.0	1266.4	1284.4
	S	0.5991	1.5021	....	1.5134	1.5289	1.5433	1.5568	1.5696	1.5876
340 (428.98)	V	0.0191	1.3640	....	1.393	1.444	1.493	1.540	1.585	1.651
	U	405.60	1118.0	....	1124.3	1135.4	1145.8	1155.9	1165.6	1179.5
	H	406.80	1203.8	....	1212.0	1226.2	1239.8	1252.8	1265.3	1283.4
	S	0.6026	1.4994	....	1.5086	1.5242	1.5388	1.5525	1.5654	1.5836
350 (431.73)	V	0.0191	1.3255	....	1.347	1.397	1.445	1.491	1.536	1.600
	U	408.59	1118.1	....	1123.0	1134.2	1144.8	1154.9	1164.7	1178.8
	H	409.83	1204.0	....	1210.2	1224.7	1238.4	1251.5	1264.2	1282.4
	S	0.6059	1.4968	....	1.5038	1.5197	1.5344	1.5483	1.5613	1.5797
360 (434.41)	V	0.0192	1.2891	....	1.303	1.353	1.400	1.445	1.489	1.552
	U	411.53	1118.3	....	1121.6	1132.9	1143.7	1154.0	1163.9	1178.1
	H	412.81	1204.1	....	1208.4	1223.1	1237.0	1250.3	1263.1	1281.5
	S	0.6092	1.4943	....	1.4990	1.5152	1.5301	1.5441	1.5573	1.5758

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t(°F) 600	700	800	900	1000	1100	1200
	V	0.0187	1.8432	2.426	2.687	2.941	3.191	3.438	3.684	3.928
250	U	375.28	1115.8	1206.7	1247.3	1287.3	1327.7	1368.6	1410.2	1452.7
(400.97)	H	376.14	1201.1	1319.0	1371.6	1423.4	1475.3	1527.6	1580.6	1634.4
	S	0.5679	1.5264	1.6502	1.6976	1.7405	1.7801	1.8173	1.8524	1.8858
	V	0.0187	1.8080	2.377	2.633	2.882	3.127	3.370	3.611	3.850
255	U	377.15	1116.0	1206.5	1247.1	1287.2	1327.5	1368.5	1410.1	1452.6
(402.72)	H	378.04	1201.3	1318.6	1371.3	1423.2	1475.1	1527.5	1580.5	1634.3
	S	0.5701	1.5247	1.6477	1.6953	1.7382	1.7778	1.8150	1.8502	1.8836
	V	0.0187	1.7742	2.329	2.581	2.826	3.066	3.304	3.541	3.776
260	U	379.00	1116.2	1206.2	1246.9	1287.0	1327.4	1368.4	1410.0	1452.5
(404.44)	H	379.90	1201.5	1318.2	1371.1	1423.0	1474.9	1527.3	1580.4	1634.2
	S	0.5722	1.5230	1.6453	1.6930	1.7359	1.7756	1.8128	1.8480	1.8814
	V	0.0187	1.7416	2.283	2.531	2.771	3.007	3.241	3.473	3.704
265	U	380.83	1116.3	1205.9	1246.7	1286.9	1327.3	1368.2	1409.9	1452.4
(406.13)	H	381.74	1201.7	1317.9	1370.8	1422.8	1474.8	1527.2	1580.3	1634.1
	S	0.5743	1.5214	1.6430	1.6907	1.7337	1.7734	1.8106	1.8458	1.8792
	V	0.0188	1.7101	2.239	2.482	2.719	2.951	3.181	3.408	3.635
270	U	382.62	1116.5	1205.6	1246.5	1286.7	1327.2	1368.1	1409.8	1452.3
(407.80)	H	383.56	1201.9	1317.5	1370.5	1422.6	1474.6	1527.0	1580.1	1634.0
	S	0.5764	1.5197	1.6406	1.6885	1.7315	1.7713	1.8085	1.8437	1.8771
	V	0.0188	1.6798	2.196	2.436	2.668	2.896	3.122	3.346	3.568
275	U	384.40	1116.6	1205.4	1246.3	1286.6	1327.0	1368.0	1409.8	1452.3
(409.45)	H	385.35	1202.1	1317.1	1370.3	1422.4	1474.4	1526.9	1580.0	1633.9
	S	0.5784	1.5181	1.6384	1.6863	1.7294	1.7691	1.8064	1.8416	1.8750
	V	0.0188	1.6505	2.155	2.391	2.619	2.844	3.066	3.286	3.504
280	U	386.15	1116.7	1205.1	1246.1	1286.4	1326.9	1367.9	1409.7	1452.2
(411.07)	H	387.12	1202.3	1316.8	1370.0	1422.1	1474.2	1526.8	1579.9	1633.8
	S	0.5805	1.5166	1.6361	1.6841	1.7273	1.7671	1.8043	1.8395	1.8730
	V	0.0188	1.6222	2.115	2.348	2.572	2.793	3.011	3.227	3.442
285	U	387.88	1116.9	1204.8	1245.9	1286.3	1326.8	1367.8	1409.6	1452.1
(412.67)	H	388.87	1202.4	1316.4	1369.7	1421.9	1474.1	1526.6	1579.8	1633.6
	S	0.5824	1.5150	1.6339	1.6820	1.7252	1.7650	1.8023	1.8375	1.8710

290 (414.25)	V	0.0188	1.5948	2.077	2.306	2.527	2.744	2.958	3.171	3.382
	U	389.59	1117.0	1204.5	1245.7	1286.1	1326.6	1367.7	1409.5	1452.0
	H	390.60	1202.6	1316.0	1369.5	1421.7	1473.9	1526.5	1579.6	1633.5
	S	0.5844	1.5135	1.6317	1.6799	1.7232	1.7630	1.8003	1.8356	1.8690
295 (415.81)	V	0.0189	1.5684	2.040	2.265	2.483	2.697	2.908	3.117	3.325
	U	391.27	1117.1	1204.3	1245.5	1286.0	1326.5	1367.6	1409.4	1451.9
	H	392.30	1202.7	1315.6	1369.2	1421.5	1473.7	1526.3	1579.5	1633.4
	S	0.5863	1.5120	1.6295	1.6779	1.7211	1.7610	1.7984	1.8336	1.8671
300 (417.35)	V	0.0189	1.5427	2.004	2.226	2.441	2.651	2.859	3.064	3.269
	U	392.94	1117.2	1204.0	1245.3	1285.8	1326.4	1367.5	1409.3	1451.9
	H	393.99	1202.9	1315.2	1368.9	1421.3	1473.6	1526.2	1579.4	1633.3
	S	0.5882	1.5105	1.6274	1.6758	1.7192	1.7591	1.7964	1.8317	1.8652
310 (420.36)	V	0.0189	1.4939	1.936	2.152	2.360	2.564	2.765	2.964	3.162
	U	396.21	1117.5	1203.4	1244.9	1285.5	1326.1	1367.3	1409.1	1451.7
	H	397.30	1203.2	1314.5	1368.4	1420.9	1473.2	1525.9	1579.2	1633.1
	S	0.5920	1.5076	1.6233	1.6719	1.7153	1.7553	1.7927	1.8280	1.8615
320 (423.31)	V	0.0190	1.4480	1.873	2.082	2.284	2.482	2.677	2.871	3.063
	U	399.41	1117.7	1202.8	1244.5	1285.2	1325.9	1367.0	1408.9	1451.5
	H	400.53	1203.4	1313.7	1367.8	1420.4	1472.9	1525.6	1578.9	1632.9
	S	0.5956	1.5048	1.6192	1.6680	1.7116	1.7516	1.7890	1.8243	1.8579
330 (426.18)	V	0.0190	1.4048	1.813	2.017	2.213	2.405	2.595	2.783	2.969
	U	402.53	1117.8	1202.3	1244.1	1284.9	1325.6	1366.8	1408.7	1451.4
	H	403.70	1203.6	1313.0	1367.3	1420.0	1472.5	1525.3	1578.7	1632.7
	S	0.5991	1.5021	1.6153	1.6643	1.7079	1.7480	1.7855	1.8208	1.8544
340 (428.98)	V	0.0191	1.3640	1.756	1.955	2.146	2.333	2.518	2.700	2.881
	U	405.60	1118.0	1201.7	1243.7	1284.6	1325.4	1366.6	1408.5	1451.2
	H	406.80	1203.8	1312.2	1366.7	1419.6	1472.2	1525.0	1578.4	1632.5
	S	0.6026	1.4994	1.6114	1.6606	1.7044	1.7445	1.7820	1.8174	1.8510
350 (431.73)	V	0.0191	1.3255	1.703	1.897	2.083	2.265	2.444	2.622	2.798
	U	408.59	1118.1	1201.1	1243.3	1284.2	1325.1	1366.4	1408.3	1451.0
	H	409.83	1204.0	1311.4	1366.2	1419.2	1471.8	1524.7	1578.2	1632.3
	S	0.6059	1.4968	1.6077	1.6571	1.7009	1.7411	1.7787	1.8141	1.8477
360 (434.41)	V	0.0192	1.2891	1.652	1.842	2.024	2.201	2.375	2.548	2.720
	U	411.53	1118.3	1200.5	1242.9	1283.9	1324.8	1366.2	1408.2	1450.9
	H	412.81	1204.1	1310.6	1365.6	1418.7	1471.5	1524.4	1577.9	1632.1
	S	0.6092	1.4943	1.6040	1.6536	1.6976	1.7379	1.7754	1.8109	1.8445

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t(°F) 460	480	500	520	540	560	580
370 (437.04)	V	0.0192	1.2546	1.311	1.357	1.402	1.445	1.486	1.527	1.566
	U	414.41	1118.4	1131.7	1142.6	1153.0	1163.0	1172.6	1182.0	1191.0
	H	415.73	1204.3	1221.4	1235.5	1249.0	1261.9	1274.4	1286.5	1298.3
	S	0.6125	1.4918	1.5107	1.5259	1.5401	1.5534	1.5660	1.5780	1.5894
380 (439.61)	V	0.0193	1.2218	1.271	1.317	1.361	1.403	1.444	1.483	1.522
	U	417.24	1118.5	1130.4	1141.5	1152.0	1162.1	1171.8	1181.2	1190.4
	H	418.59	1204.4	1219.8	1234.1	1247.7	1260.8	1273.3	1285.5	1297.4
	S	0.6156	1.4894	1.5063	1.5217	1.5360	1.5495	1.5622	1.5743	1.5858
390 (442.13)	V	0.0193	1.1906	1.233	1.278	1.321	1.363	1.403	1.442	1.480
	U	420.01	1118.6	1129.2	1140.4	1151.0	1161.2	1171.0	1180.5	1189.7
	H	421.40	1204.5	1218.2	1232.6	1246.4	1259.6	1272.3	1284.6	1296.5
	S	0.6187	1.4870	1.5020	1.5176	1.5321	1.5457	1.5585	1.5707	1.5823
400 (444.60)	V	0.0193	1.1610	1.197	1.242	1.284	1.325	1.364	1.403	1.440
	U	422.74	1118.7	1127.9	1139.3	1150.0	1160.3	1170.2	1179.8	1189.1
	H	424.17	1204.6	1216.5	1231.2	1245.1	1258.4	1271.2	1283.6	1295.7
	S	0.6217	1.4847	1.4978	1.5136	1.5282	1.5420	1.5549	1.5672	1.5789
410 (447.02)	V	0.0194	1.1327	1.163	1.207	1.249	1.289	1.328	1.365	1.402
	U	425.41	1118.7	1126.6	1138.1	1149.0	1159.4	1169.4	1179.1	1188.4
	H	426.88	1204.7	1214.8	1229.7	1243.8	1257.2	1270.2	1282.7	1294.8
	S	0.6247	1.4825	1.4936	1.5096	1.5244	1.5383	1.5514	1.5637	1.5755
420 (449.40)	V	0.0194	1.1057	1.130	1.173	1.215	1.254	1.293	1.330	1.366
	U	428.05	1118.8	1125.3	1137.0	1148.0	1158.5	1168.6	1178.3	1187.8
	H	429.56	1204.7	1213.1	1228.2	1242.4	1256.0	1269.1	1281.7	1293.9
	S	0.6276	1.4802	1.4894	1.5056	1.5206	1.5347	1.5479	1.5603	1.5722
430 (451.74)	V	0.0195	1.0800	1.099	1.142	1.183	1.222	1.259	1.296	1.331
	U	430.64	1118.8	1123.9	1135.8	1147.0	1157.6	1167.8	1177.6	1187.1
	H	432.19	1204.8	1211.4	1226.6	1241.1	1254.8	1268.0	1280.7	1293.0
	S	0.6304	1.4781	1.4853	1.5017	1.5169	1.5311	1.5444	1.5570	1.5689
440 (454.03)	V	0.0195	1.0554	1.069	1.111	1.152	1.190	1.227	1.263	1.298
	U	433.19	1118.8	1122.6	1134.6	1145.9	1156.7	1167.0	1176.9	1186.4
	H	434.77	1204.8	1209.6	1225.1	1239.7	1253.6	1266.9	1279.7	1292.1
	S	0.6332	1.4759	1.4812	1.4979	1.5132	1.5276	1.5410	1.5537	1.5657

450 (456.28)	V	0.0195	1.0318	1.040	1.082	1.122	1.160	1.197	1.232	1.266
	U	435.69	1118.9	1121.2	1133.4	1144.9	1155.8	1166.1	1176.1	1185.7
	H	437.32	1204.8	1207.8	1223.5	1238.3	1252.4	1265.8	1278.7	1291.2
	S	0.6360	1.4738	1.4771	1.4940	1.5096	1.5241	1.5377	1.5505	1.5626
460 (458.50)	V	0.0196	1.0092	1.012	1.054	1.094	1.132	1.168	1.203	1.236
	U	438.17	1118.9	1119.8	1132.2	1143.8	1154.8	1165.3	1175.4	1185.1
	H	439.83	1204.8	1206.0	1222.0	1236.9	1251.1	1264.7	1277.7	1290.3
	S	0.6387	1.4718	1.4731	1.4903	1.5060	1.5207	1.5344	1.5473	1.5595
470 (460.68)	V	0.0196	0.9876	....	1.028	1.067	1.104	1.140	1.174	1.207
	U	440.60	1118.9	....	1131.0	1142.8	1153.9	1164.5	1174.6	1184.4
	H	442.31	1204.8	....	1220.4	1235.5	1249.9	1263.6	1276.7	1289.4
	S	0.6413	1.4697	....	1.4865	1.5025	1.5173	1.5311	1.5441	1.5564
480 (462.82)	V	0.0197	0.9668	....	1.002	1.041	1.078	1.113	1.147	1.180
	U	443.00	1118.9	....	1129.8	1141.7	1152.9	1163.6	1173.8	1183.7
	H	444.75	1204.8	....	1218.8	1234.1	1248.6	1262.4	1275.7	1288.5
	S	0.6439	1.4677	....	1.4828	1.4990	1.5139	1.5279	1.5410	1.5534
490 (464.93)	V	0.0197	0.9468	....	0.9774	1.016	1.052	1.087	1.121	1.153
	U	445.36	1118.9	....	1128.5	1140.6	1151.9	1162.7	1173.1	1183.0
	H	447.15	1204.7	....	1217.1	1232.7	1247.4	1261.3	1274.7	1287.5
	S	0.6465	1.4658	....	1.4791	1.4955	1.5106	1.5247	1.5380	1.5504
500 (467.01)	V	0.0197	0.9276	....	0.9537	0.9919	1.028	1.062	1.095	1.127
	U	447.70	1118.8	....	1127.2	1139.5	1151.0	1161.9	1172.3	1182.3
	H	449.52	1204.7	....	1215.5	1231.2	1246.1	1260.2	1273.6	1286.6
	S	0.6490	1.4639	....	1.4755	1.4921	1.5074	1.5216	1.5349	1.5475
510 (469.05)	V	0.0198	0.9091	....	0.9310	0.9688	1.005	1.039	1.071	1.103
	U	450.00	1118.8	....	1126.0	1138.4	1150.0	1161.0	1171.5	1181.6
	H	451.87	1204.6	....	1213.8	1229.8	1244.8	1259.0	1272.6	1285.7
	S	0.6515	1.4620	....	1.4718	1.4886	1.5041	1.5185	1.5319	1.5446
520 (471.07)	V	0.0198	0.8914	....	0.9090	0.9466	0.9820	1.016	1.048	1.079
	U	452.27	1118.8	....	1124.7	1137.2	1149.0	1160.1	1170.7	1180.9
	H	454.18	1204.5	....	1212.1	1228.3	1243.5	1257.8	1271.5	1284.7
	S	0.6539	1.4601	....	1.4682	1.4853	1.5009	1.5154	1.5290	1.5418
530 (473.05)	V	0.0199	0.8742	....	0.8878	0.9252	0.9603	0.9937	1.026	1.056
	U	454.51	1118.7	....	1123.4	1136.1	1148.0	1159.2	1169.9	1180.1
	H	456.46	1204.5	....	1210.4	1226.8	1242.2	1256.7	1270.5	1283.8
	S	0.6564	1.4583	....	1.4646	1.4819	1.4977	1.5124	1.5261	1.5390

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 600	700	800	900	1000	1100	1200
370 (437.04)	V	0.0192	1.2546	1.605	1.790	1.967	2.140	2.310	2.478	2.645
	U	414.41	1118.4	1199.9	1242.5	1283.6	1324.6	1366.0	1408.0	1450.7
	H	415.73	1204.3	1309.8	1365.1	1418.3	1471.1	1524.1	1577.7	1631.8
	S	0.6125	1.4918	1.6004	1.6503	1.6943	1.7346	1.7723	1.8077	1.8414
380 (439.61)	V	0.0193	1.2218	1.560	1.741	1.914	2.082	2.248	2.412	2.575
	U	417.24	1118.5	1199.3	1242.1	1283.3	1324.3	1365.7	1407.8	1450.6
	H	418.59	1204.4	1309.0	1364.5	1417.9	1470.8	1523.8	1577.4	1631.6
	S	0.6156	1.4894	1.5969	1.6470	1.6911	1.7315	1.7692	1.8047	1.8384
390 (442.13)	V	0.0193	1.1906	1.517	1.694	1.863	2.028	2.190	2.350	2.508
	U	420.01	1118.6	1198.8	1241.7	1283.0	1324.1	1365.5	1407.6	1450.4
	H	421.40	1204.5	1308.2	1364.0	1417.5	1470.4	1523.5	1577.2	1631.4
	S	0.6187	1.4870	1.5935	1.6437	1.6880	1.7285	1.7662	1.8017	1.8354
400 (444.60)	V	0.0193	1.1610	1.476	1.650	1.815	1.976	2.134	2.290	2.445
	U	422.74	1118.7	1198.2	1241.3	1282.7	1323.8	1365.3	1407.4	1450.2
	H	424.17	1204.6	1307.4	1363.4	1417.0	1470.1	1523.3	1576.9	1631.2
	S	0.6217	1.4847	1.5901	1.6406	1.6850	1.7255	1.7632	1.7988	1.8325
410 (447.02)	V	0.0194	1.1327	1.438	1.608	1.769	1.926	2.081	2.233	2.385
	U	425.41	1118.7	1197.6	1240.8	1282.4	1323.6	1365.1	1407.2	1450.1
	H	426.89	1204.7	1306.6	1362.8	1416.6	1469.7	1523.0	1576.7	1631.0
	S	0.6247	1.4825	1.5868	1.6375	1.6820	1.7226	1.7603	1.7959	1.8297
420 (449.40)	V	0.0194	1.1057	1.401	1.568	1.726	1.879	2.030	2.180	2.327
	U	428.05	1118.8	1196.9	1240.4	1282.0	1323.3	1364.9	1407.0	1449.9
	H	429.56	1204.7	1305.8	1362.3	1416.2	1469.4	1522.7	1576.4	1630.8
	S	0.6276	1.4802	1.5835	1.6345	1.6791	1.7197	1.7575	1.7932	1.8269
430 (451.74)	V	0.0195	1.0800	1.366	1.529	1.684	1.835	1.982	2.128	2.273
	U	430.64	1118.8	1196.3	1240.0	1281.7	1323.0	1364.6	1406.8	1449.7
	H	432.19	1204.8	1305.0	1361.7	1415.7	1469.0	1522.4	1576.2	1630.6
	S	0.6304	1.4781	1.5804	1.6315	1.6762	1.7169	1.7548	1.7904	1.8242
440 (454.03)	V	0.0195	1.0554	1.332	1.493	1.644	1.792	1.936	2.079	2.220
	U	433.19	1118.8	1195.7	1239.6	1281.4	1322.8	1364.4	1406.6	1449.6
	H	434.77	1204.8	1304.2	1361.1	1415.3	1468.7	1522.1	1575.9	1630.4
	S	0.6332	1.4759	1.5772	1.6286	1.6734	1.7142	1.7521	1.7878	1.8216

450 (456.28)	V	0.0195	1.0318	1.300	1.458	1.607	1.751	1.892	2.032	2.170
	U	435.69	1118.9	1195.1	1239.2	1281.1	1322.5	1364.2	1406.5	1449.4
	H	437.32	1204.8	1303.3	1360.6	1414.9	1468.3	1521.8	1575.7	1630.1
	S	0.6360	1.4738	1.5742	1.6258	1.6707	1.7115	1.7495	1.7852	1.8190
460 (458.50)	V	0.0196	1.0092	1.269	1.424	1.570	1.712	1.850	1.987	2.123
	U	438.17	1118.9	1194.5	1238.8	1280.8	1322.3	1364.0	1406.3	1449.3
	H	439.83	1204.8	1302.5	1360.0	1414.4	1468.0	1521.5	1575.4	1629.9
	S	0.6387	1.4718	1.5711	1.6230	1.6680	1.7089	1.7469	1.7826	1.8165
470 (460.68)	V	0.0196	0.9875	1.240	1.392	1.536	1.674	1.810	1.944	2.077
	U	440.60	1118.9	1193.9	1238.3	1280.4	1322.0	1363.8	1406.1	1449.1
	H	442.31	1204.8	1301.7	1359.4	1414.0	1467.6	1521.2	1575.2	1629.7
	S	0.6413	1.4697	1.5681	1.6202	1.6654	1.7064	1.7444	1.7802	1.8141
480 (462.82)	V	0.0197	0.9668	1.211	1.361	1.502	1.638	1.772	1.903	2.033
	U	443.00	1118.9	1193.2	1237.9	1280.1	1321.7	1363.5	1405.9	1448.9
	H	444.75	1204.8	1300.8	1358.8	1413.6	1467.3	1520.9	1574.9	1629.5
	S	0.6439	1.4677	1.5652	1.6176	1.6628	1.7038	1.7419	1.7777	1.8116
490 (464.93)	V	0.0197	0.9468	1.184	1.332	1.470	1.604	1.735	1.864	1.991
	U	445.36	1118.9	1192.6	1237.5	1279.8	1321.5	1363.3	1405.7	1448.8
	H	447.15	1204.7	1300.0	1358.3	1413.1	1466.9	1520.6	1574.7	1629.3
	S	0.6465	1.4658	1.5623	1.6149	1.6603	1.7014	1.7395	1.7753	1.8093
500 (467.01)	V	0.0197	0.9276	1.158	1.304	1.440	1.571	1.699	1.826	1.951
	U	447.70	1118.8	1192.0	1237.1	1279.5	1321.2	1363.1	1405.5	1448.6
	H	449.52	1204.7	1299.1	1357.7	1412.7	1466.6	1520.3	1574.4	1629.1
	S	0.6490	1.4639	1.5595	1.6123	1.6578	1.6990	1.7371	1.7730	1.8069
510 (469.05)	V	0.0198	0.9091	1.133	1.277	1.410	1.539	1.665	1.789	1.912
	U	450.00	1118.8	1191.3	1236.6	1279.2	1321.0	1362.9	1405.3	1448.4
	H	451.87	1204.6	1298.3	1357.1	1412.2	1466.2	1520.0	1574.2	1628.9
	S	0.6515	1.4620	1.5567	1.6097	1.6554	1.6966	1.7348	1.7707	1.8047
520 (471.07)	V	0.0198	0.8914	1.109	1.250	1.382	1.509	1.632	1.754	1.875
	U	452.27	1118.8	1190.7	1236.2	1278.8	1320.7	1362.7	1405.1	1448.3
	H	454.18	1204.5	1297.4	1356.5	1411.8	1465.9	1519.7	1573.9	1628.7
	S	0.6539	1.4601	1.5539	1.6072	1.6530	1.6943	1.7325	1.7684	1.8024
530 (473.05)	V	0.0199	0.8742	1.086	1.225	1.355	1.479	1.601	1.720	1.839
	U	454.51	1118.7	1190.0	1235.8	1278.5	1320.4	1362.4	1404.9	1448.1
	H	456.46	1204.5	1296.5	1355.9	1411.4	1465.5	1519.4	1573.7	1628.4
	S	0.6564	1.4583	1.5512	1.6047	1.6506	1.6920	1.7302	1.7662	1.8002

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 500	520	540	560	580	600	650
540 (475.01)	V	0.0199	0.8577	0.9045	0.9394	0.9725	1.004	1.035	1.064	1.134
	U	456.72	1118.7	1134.9	1147.0	1158.3	1169.1	1179.4	1189.4	1213.0
	H	458.71	1204.4	1225.3	1240.8	1255.5	1269.4	1282.8	1295.7	1326.3
	S	0.6587	1.4565	1.4786	1.4946	1.5094	1.5232	1.5362	1.5484	1.5767
550 (476.94)	V	0.0199	0.8418	0.8846	0.9192	0.9520	0.9833	1.013	1.042	1.112
	U	458.91	1118.6	1133.8	1145.9	1157.4	1168.3	1178.7	1188.7	1212.4
	H	460.94	1204.3	1223.8	1239.5	1254.3	1268.4	1281.8	1294.8	1325.6
	S	0.6611	1.4547	1.4753	1.4915	1.5064	1.5203	1.5334	1.5458	1.5742
560 (478.84)	V	0.0200	0.8264	0.8653	0.8997	0.9322	0.9632	0.9930	1.022	1.090
	U	461.07	1118.5	1132.6	1144.9	1156.5	1167.5	1178.0	1188.0	1211.9
	H	463.14	1204.2	1222.2	1238.1	1253.1	1267.3	1280.9	1293.9	1324.9
	S	0.6634	1.4529	1.4720	1.4884	1.5035	1.5175	1.5307	1.5431	1.5717
570 (480.72)	V	0.0200	0.8115	0.8467	0.8808	0.9131	0.9438	0.9733	1.002	1.069
	U	463.20	1118.5	1131.4	1143.9	1155.6	1166.6	1177.2	1187.4	1211.4
	H	465.32	1204.1	1220.7	1236.8	1251.9	1266.2	1279.9	1293.0	1324.2
	S	0.6657	1.4512	1.4687	1.4853	1.5005	1.5147	1.5280	1.5405	1.5693
580 (482.57)	V	0.0201	0.7971	0.8287	0.8626	0.8946	0.9251	0.9542	0.9824	1.049
	U	465.31	1118.4	1130.2	1142.8	1154.6	1165.8	1176.5	1186.7	1210.8
	H	467.47	1203.9	1219.1	1235.4	1250.7	1265.1	1278.9	1292.1	1323.4
	S	0.6679	1.4495	1.4654	1.4822	1.4976	1.5120	1.5254	1.5380	1.5668
590 (484.40)	V	0.0201	0.7832	0.8112	0.8450	0.8768	0.9069	0.9358	0.9637	1.030
	U	467.40	1118.3	1129.0	1141.7	1153.7	1165.0	1175.7	1186.0	1210.3
	H	469.59	1203.8	1217.5	1234.0	1249.4	1264.0	1277.9	1291.2	1322.7
	S	0.6701	1.4478	1.4622	1.4792	1.4948	1.5092	1.5227	1.5354	1.5645
600 (486.20)	V	0.0201	0.7697	0.7944	0.8279	0.8595	0.8894	0.9180	0.9456	1.011
	U	469.46	1118.2	1127.7	1140.7	1152.8	1164.1	1175.0	1185.3	1209.8
	H	471.70	1203.7	1215.9	1232.6	1248.2	1262.9	1276.9	1290.3	1322.0
	S	0.6723	1.4461	1.4590	1.4762	1.4919	1.5065	1.5201	1.5329	1.5621
610 (487.98)	V	0.0202	0.7567	0.7780	0.8114	0.8427	0.8724	0.9008	0.9281	0.9927
	U	471.50	1118.1	1126.5	1139.6	1151.8	1163.3	1174.2	1184.7	1209.2
	H	473.78	1203.5	1214.3	1231.2	1246.9	1261.8	1275.9	1289.4	1321.3
	S	0.6745	1.4445	1.4558	1.4732	1.4891	1.5038	1.5175	1.5304	1.5598

620 (489.74)	V	0.0202	0.7441	0.7621	0.7954	0.8265	0.8560	0.8841	0.9112	0.9751
	U	473.52	1118.0	1125.2	1138.5	1150.8	1162.4	1173.5	1184.0	1208.7
	H	475.84	1203.4	1212.7	1229.7	1245.7	1260.7	1274.9	1288.5	1320.5
	S	0.6766	1.4428	1.4526	1.4702	1.4863	1.5011	1.5150	1.5279	1.5575
630 (491.48)	V	0.0202	0.7318	0.7467	0.7798	0.8108	0.8401	0.8680	0.8948	0.9580
	U	475.52	1117.9	1123.9	1137.4	1149.9	1161.6	1172.7	1183.3	1208.1
	H	477.88	1203.2	1211.0	1228.3	1244.4	1259.5	1273.9	1287.6	1319.8
	S	0.6787	1.4412	1.4494	1.4672	1.4835	1.4985	1.5124	1.5255	1.5552
640 (493.19)	V	0.0203	0.7200	0.7318	0.7648	0.7956	0.8246	0.8523	0.8788	0.9415
	U	477.49	1117.8	1122.7	1136.3	1148.9	1160.7	1171.9	1182.6	1207.6
	H	479.89	1203.0	1209.3	1226.8	1243.1	1258.4	1272.8	1286.7	1319.1
	S	0.6808	1.4396	1.4462	1.4643	1.4807	1.4959	1.5099	1.5231	1.5530
650 (494.89)	V	0.0203	0.7084	0.7173	0.7501	0.7808	0.8096	0.8371	0.8634	0.9254
	U	479.45	1117.6	1121.3	1135.1	1147.9	1159.8	1171.1	1181.9	1207.0
	H	481.89	1202.8	1207.6	1225.4	1241.8	1257.2	1271.8	1285.7	1318.3
	S	0.6828	1.4381	1.4430	1.4614	1.4780	1.4932	1.5074	1.5207	1.5507
660 (496.57)	V	0.0204	0.6972	0.7031	0.7359	0.7664	0.7951	0.8224	0.8485	0.9098
	U	481.38	1117.5	1120.0	1134.0	1146.9	1159.0	1170.3	1181.2	1206.5
	H	483.87	1202.7	1205.9	1223.9	1240.5	1256.1	1270.8	1284.8	1317.6
	S	0.6849	1.4365	1.4399	1.4584	1.4752	1.4907	1.5049	1.5183	1.5485
670 (498.22)	V	0.0204	0.6864	0.6894	0.7221	0.7525	0.7810	0.8080	0.8339	0.8947
	U	483.30	1117.4	1118.7	1132.8	1145.9	1158.1	1169.6	1180.5	1205.9
	H	485.83	1202.5	1204.2	1222.4	1239.2	1254.9	1269.7	1283.9	1316.8
	S	0.6869	1.4350	1.4367	1.4555	1.4725	1.4881	1.5025	1.5159	1.5463
680 (499.86)	V	0.0204	0.6758	0.6760	0.7087	0.7389	0.7673	0.7941	0.8198	0.8801
	U	485.20	1117.2	1117.3	1131.7	1144.9	1157.2	1168.8	1179.8	1205.3
	H	487.77	1202.3	1202.4	1220.8	1237.9	1253.7	1268.7	1282.9	1316.1
	S	0.6889	1.4334	1.4336	1.4526	1.4698	1.4855	1.5000	1.5136	1.5442
690 (501.48)	V	0.0205	0.6655	....	0.6956	0.7257	0.7539	0.7806	0.8061	0.8658
	U	487.08	1117.1	....	1130.5	1143.9	1156.3	1168.0	1179.0	1204.8
	H	489.70	1202.1	....	1219.3	1236.5	1252.5	1267.6	1282.0	1315.3
	S	0.6908	1.4319	....	1.4497	1.4671	1.4830	1.4976	1.5113	1.5421
700 (503.08)	V	0.0205	0.6556	....	0.6829	0.7129	0.7409	0.7675	0.7928	0.8520
	U	488.95	1116.9	....	1129.3	1142.8	1155.4	1167.1	1178.3	1204.2
	H	491.60	1201.8	....	1217.8	1235.2	1251.3	1266.6	1281.0	1314.6
	S	0.6928	1.4304	....	1.4468	1.4644	1.4805	1.4952	1.5090	1.5399

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	700	750	800	900	1000	1100	1200
				TEMPERATURA: t (°F)						
540	V	0.0199	0.8577	1.201	1.266	1.328	1.451	1.570	1.688	1.804
(475.01)	U	456.72	1118.7	1235.3	1257.0	1278.2	1320.2	1362.2	1404.8	1447.9
	H	458.71	1204.4	1355.3	1383.4	1410.9	1465.1	1519.1	1573.4	1628.2
	S	0.6587	1.4565	1.6023	1.6260	1.6483	1.6897	1.7280	1.7640	1.7981
550	V	0.0199	0.8418	1.178	1.241	1.303	1.424	1.541	1.657	1.771
(476.94)	U	458.91	1118.6	1234.9	1256.6	1277.9	1319.9	1362.0	1404.6	1447.8
	H	460.94	1204.3	1354.7	1382.9	1410.5	1464.8	1518.9	1573.2	1628.0
	S	0.6611	1.4547	1.5999	1.6237	1.6460	1.6875	1.7259	1.7619	1.7959
560	V	0.0200	0.8264	1.155	1.218	1.279	1.397	1.513	1.627	1.739
(478.84)	U	461.07	1118.5	1234.4	1256.2	1277.5	1319.6	1361.8	1404.4	1447.6
	H	463.14	1204.2	1354.2	1382.4	1410.0	1464.4	1518.6	1572.9	1627.8
	S	0.6634	1.4529	1.5975	1.6214	1.6438	1.6853	1.7237	1.7598	1.7939
570	V	0.0200	0.8115	1.133	1.195	1.255	1.372	1.486	1.597	1.708
(480.72)	U	463.20	1118.5	1234.0	1255.8	1277.2	1319.4	1361.6	1404.2	1447.5
	H	465.32	1204.1	1353.6	1381.9	1409.6	1464.1	1518.3	1572.7	1627.6
	S	0.6657	1.4512	1.5952	1.6191	1.6415	1.6832	1.7216	1.7577	1.7918
580	V	0.0201	0.7971	1.112	1.173	1.232	1.347	1.459	1.569	1.678
(482.57)	U	465.31	1118.4	1233.6	1255.5	1276.9	1319.1	1361.3	1404.0	1447.3
	H	467.47	1203.9	1353.0	1381.4	1409.2	1463.7	1518.0	1572.4	1627.4
	S	0.6679	1.4495	1.5929	1.6169	1.6394	1.6811	1.7196	1.7556	1.7898
590	V	0.0201	0.7832	1.092	1.152	1.210	1.324	1.434	1.542	1.649
(484.40)	U	467.40	1118.3	1233.1	1255.1	1276.5	1318.9	1361.1	1403.8	1447.1
	H	469.59	1203.8	1352.4	1380.9	1408.7	1463.4	1517.7	1572.2	1627.2
	S	0.6701	1.4478	1.5906	1.6147	1.6372	1.6790	1.7175	1.7536	1.7878
600	V	0.0201	0.7697	1.073	1.132	1.189	1.301	1.409	1.516	1.621
(486.20)	U	469.46	1118.2	1232.7	1254.7	1276.2	1318.6	1360.9	1403.6	1447.0
	H	471.70	1203.7	1351.8	1380.4	1408.3	1463.0	1517.4	1571.9	1627.0
	S	0.6723	1.4461	1.5884	1.6125	1.6351	1.6769	1.7155	1.7517	1.7859
610	V	0.0202	0.7567	1.054	1.112	1.169	1.279	1.386	1.491	1.594
(487.98)	U	471.50	1118.1	1232.2	1254.3	1275.9	1318.3	1360.7	1403.4	1446.8
	H	473.78	1203.5	1351.2	1379.9	1407.8	1462.7	1517.1	1571.7	1626.7
	S	0.6745	1.4445	1.5861	1.6104	1.6330	1.6749	1.7135	1.7497	1.7839

620 (489.74)	V	0.0202	0.7441	1.035	1.093	1.149	1.257	1.363	1.466	1.568
	U	473.52	1118.0	1231.8	1253.9	1275.6	1318.1	1360.5	1403.2	1446.6
	H	475.84	1203.4	1350.6	1379.3	1407.4	1462.3	1516.8	1571.4	1626.5
	S	0.6766	1.4428	1.5839	1.6082	1.6310	1.6729	1.7116	1.7478	1.7820
630 (491.48)	V	0.0202	0.7318	1.017	1.074	1.130	1.236	1.340	1.442	1.543
	U	475.52	1117.9	1231.3	1253.6	1275.2	1317.8	1360.2	1403.1	1446.5
	H	477.88	1203.2	1350.0	1378.8	1406.9	1461.9	1516.5	1571.2	1626.3
	S	0.6787	1.4412	1.5818	1.6062	1.6289	1.6710	1.7097	1.7459	1.7802
640 (493.19)	V	0.0203	0.7200	1.000	1.056	1.111	1.216	1.319	1.419	1.518
	U	477.49	1117.8	1230.9	1253.2	1274.9	1317.5	1360.0	1402.9	1446.3
	H	479.89	1203.0	1349.3	1378.3	1406.5	1461.6	1516.2	1570.9	1626.1
	S	0.6808	1.4396	1.5797	1.6041	1.6269	1.6690	1.7078	1.7441	1.7783
650 (494.89)	V	0.0203	0.7084	0.9835	1.039	1.093	1.197	1.298	1.397	1.494
	U	479.45	1117.6	1230.4	1252.8	1274.6	1317.3	1359.8	1402.7	1446.1
	H	481.89	1202.8	1348.7	1377.8	1406.0	1461.2	1515.9	1570.7	1625.9
	S	0.6828	1.4381	1.5775	1.6021	1.6249	1.6671	1.7059	1.7422	1.7765
660 (496.57)	V	0.0204	0.6972	0.9673	1.022	1.075	1.178	1.278	1.375	1.471
	U	481.38	1117.5	1230.0	1252.4	1274.2	1317.0	1359.6	1402.5	1446.0
	H	483.87	1202.7	1348.1	1377.3	1405.6	1460.9	1515.6	1570.4	1625.7
	S	0.6849	1.4365	1.5755	1.6001	1.6230	1.6652	1.7041	1.7404	1.7748
670 (498.22)	V	0.0204	0.6864	0.9516	1.006	1.058	1.160	1.258	1.354	1.449
	U	483.30	1117.4	1229.5	1252.0	1273.9	1316.7	1359.3	1402.3	1445.8
	H	485.83	1202.5	1347.5	1376.7	1405.1	1460.5	1515.3	1570.2	1625.5
	S	0.6869	1.4350	1.5734	1.5981	1.6211	1.6634	1.7023	1.7387	1.7730
680 (499.86)	V	0.0204	0.6758	0.9364	0.9900	1.042	1.142	1.239	1.334	1.427
	U	485.20	1117.2	1229.1	1251.6	1273.6	1316.5	1359.1	1402.1	1445.7
	H	487.77	1202.3	1346.9	1376.2	1404.7	1460.2	1515.0	1569.9	1625.3
	S	0.6889	1.4334	1.5714	1.5961	1.6192	1.6616	1.7005	1.7369	1.7713
690 (501.48)	V	0.0205	0.6655	0.9216	0.9746	1.026	1.125	1.220	1.314	1.406
	U	487.08	1117.1	1228.6	1251.3	1273.2	1316.2	1358.9	1401.9	1445.5
	H	489.70	1202.1	1346.3	1375.7	1404.2	1459.8	1514.7	1569.7	1625.0
	S	0.6908	1.4319	1.5693	1.5942	1.6173	1.6598	1.6987	1.7352	1.7696
700 (503.08)	V	0.0205	0.6556	0.9072	0.9596	1.010	1.108	1.202	1.295	1.386
	U	488.95	1116.9	1228.1	1250.9	1272.9	1315.9	1358.7	1401.7	1445.3
	H	491.60	1201.8	1345.6	1375.2	1403.7	1459.4	1514.4	1569.4	1624.8
	S	0.6928	1.4304	1.5673	1.5923	1.6154	1.6580	1.6970	1.7335	1.7679

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 520	540	560	580	600	620	650
725	V	0.0206	0.6318	0.6525	0.6823	0.7100	0.7362	0.7610	0.7848	0.8190
(507.01)	U	493.5	1116.5	1126.3	1140.2	1153.1	1165.1	1176.5	1187.3	1202.8
	H	496.3	1201.3	1213.8	1231.7	1248.3	1263.9	1278.6	1292.6	1312.6
	S	0.6975	1.4268	1.4396	1.4578	1.4742	1.4893	1.5033	1.5164	1.5347
750	V	0.0207	0.6095	0.6240	0.6536	0.6811	0.7069	0.7313	0.7547	0.7882
(510.84)	U	498.0	1116.1	1123.1	1137.5	1150.7	1163.0	1174.6	1185.6	1201.3
	H	500.9	1200.7	1209.7	1228.2	1245.2	1261.1	1276.1	1290.4	1310.7
	S	0.7022	1.4232	1.4325	1.4511	1.4680	1.4835	1.4977	1.5111	1.5296
775	V	0.0208	0.5886	0.5971	0.6267	0.6539	0.6794	0.7035	0.7265	0.7594
(514.57)	U	502.4	1115.6	1119.9	1134.7	1148.3	1160.9	1172.7	1183.9	1199.9
	H	505.4	1200.1	1205.6	1224.6	1242.1	1258.3	1273.6	1288.1	1308.8
	S	0.7067	1.4197	1.4253	1.4446	1.4619	1.4777	1.4923	1.5058	1.5247
800	V	0.0209	0.5690	0.5717	0.6013	0.6283	0.6536	0.6774	0.7000	0.7323
(518.21)	U	506.7	1115.2	1116.6	1131.9	1145.9	1158.8	1170.8	1182.2	1198.4
	H	509.8	1199.4	1201.2	1220.9	1238.9	1255.5	1271.1	1285.9	1306.8
	S	0.7111	1.4163	1.4182	1.4381	1.4558	1.4720	1.4868	1.5007	1.5198
825	V	0.0210	0.5505	....	0.5773	0.6042	0.6293	0.6528	0.6751	0.7069
(521.76)	U	510.9	1114.6	....	1129.0	1143.4	1156.6	1168.9	1180.5	1196.9
	H	514.1	1198.7	....	1217.1	1235.6	1252.6	1268.5	1283.6	1304.8
	S	0.7155	1.4129	....	1.4315	1.4498	1.4664	1.4815	1.4956	1.5150
850	V	0.0211	0.5330	....	0.5546	0.5815	0.6063	0.6296	0.6516	0.6829
(525.24)	U	515.1	1114.1	....	1126.0	1140.8	1154.3	1166.9	1178.7	1195.3
	H	518.4	1198.0	....	1213.3	1232.2	1249.7	1265.9	1281.2	1302.8
	S	0.7197	1.4096	....	1.4250	1.4439	1.4608	1.4763	1.4906	1.5102
875	V	0.0211	0.5165	....	0.5330	0.5599	0.5846	0.6077	0.6294	0.6602
(528.63)	U	519.2	1113.6	....	1123.0	1138.2	1152.0	1164.9	1176.9	1193.8
	H	522.6	1197.2	....	1209.3	1228.8	1246.7	1263.3	1278.8	1300.7
	S	0.7238	1.4064	....	1.4185	1.4379	1.4553	1.4711	1.4856	1.5056
900	V	0.0212	0.5009	....	0.5126	0.5394	0.5640	0.5869	0.6084	0.6388
(531.95)	U	523.2	1113.0	....	1119.8	1135.5	1149.7	1162.8	1175.1	1192.2
	H	526.7	1196.4	....	1205.2	1225.3	1243.6	1260.6	1276.4	1298.6
	S	0.7279	1.4032	....	1.4120	1.4320	1.4498	1.4659	1.4807	1.5010

	V	0.0213	0.4861	....	0.4930	0.5200	0.5445	0.5672	0.5885	0.6186
925	U	527.1	1112.4	....	1116.5	1132.7	1147.3	1160.8	1173.2	1190.7
(535.21)	H	530.8	1195.6	....	1200.9	1221.7	1240.5	1257.8	1274.0	1296.6
	S	0.7319	1.4001	....	1.4054	1.4260	1.4443	1.4608	1.4759	1.4965
	V	0.0214	0.4721	....	0.4744	0.5014	0.5259	0.5485	0.5696	0.5993
950	U	531.0	1111.7	....	1113.2	1129.9	1144.9	1158.6	1171.4	1189.1
(538.39)	H	534.7	1194.7	....	1196.6	1218.0	1237.4	1255.1	1271.5	1294.4
	S	0.7358	1.3970	....	1.3988	1.4201	1.4389	1.4557	1.4711	1.4921
	V	0.0215	0.4587	....	....	0.4837	0.5082	0.5307	0.5517	0.5810
975	U	534.8	1111.1	....	....	1127.0	1142.4	1156.5	1169.5	1187.5
(541.52)	H	538.7	1193.8	....	....	1214.3	1234.1	1252.2	1269.0	1292.3
	S	0.7396	1.3940	....	....	1.4142	1.4335	1.4507	1.4664	1.4877
v	V	0.0216	0.4460	....	....	0.4668	0.4913	0.5137	0.5346	0.5636
1000	U	538.6	1110.4	....	....	1124.0	1139.9	1154.3	1167.5	1185.8
(544.58)	H	542.6	1192.9	....	....	1210.4	1230.8	1249.3	1266.5	1290.1
	S	0.7434	1.3910	....	....	1.4082	1.4281	1.4457	1.4617	1.4833
	V	0.0217	0.4338	....	....	0.4506	0.4752	0.4975	0.5183	0.5471
1025	U	542.3	1109.7	....	....	1120.9	1137.3	1152.0	1165.6	1184.2
(547.58)	H	546.4	1192.0	....	....	1206.4	1227.4	1246.4	1263.9	1287.9
	S	0.7471	1.3880	....	....	1.4022	1.4227	1.4407	1.4571	1.4791
	V	0.0218	0.4222	....	....	0.4350	0.4597	0.4821	0.5027	0.5312
1050	U	545.9	1109.0	....	....	1117.8	1134.7	1149.8	1163.6	1182.5
(550.53)	H	550.1	1191.0	....	....	1202.3	1224.0	1243.4	1261.2	1285.7
	S	0.7507	1.3851	....	....	1.3962	1.4173	1.4358	1.4524	1.4748
	V	0.0219	0.4112	....	....	0.4200	0.4449	0.4673	0.4878	0.5161
1075	U	549.5	1108.3	....	....	1114.5	1131.9	1147.4	1161.5	1180.8
(553.43)	H	553.9	1190.1	....	....	1198.1	1220.4	1240.4	1258.6	1283.5
	S	0.7543	1.3822	....	....	1.3901	1.4118	1.4308	1.4479	1.4706
	V	0.0220	0.4006	....	....	0.4056	0.4307	0.4531	0.4735	0.5017
1100	U	553.1	1107.5	....	....	1111.2	1129.1	1145.1	1159.5	1179.1
(556.28)	H	557.5	1189.1	....	....	1193.7	1216.8	1237.3	1255.9	1281.2
	S	0.7578	1.3794	....	....	1.3840	1.4064	1.4259	1.4433	1.4664
	V	0.0220	0.3904	....	....	0.3917	0.4170	0.4394	0.4599	0.4879
1125	U	556.6	1106.8	....	....	1107.7	1126.3	1142.6	1157.4	1177.3
(559.07)	H	561.2	1188.0	....	....	1189.2	1213.1	1234.1	1253.1	1278.9
	S	0.7613	1.3766	....	....	1.3778	1.4009	1.4210	1.4387	1.4623

Tablas F.4: Vapor sobrecalentado, unidades inglesas (*Continúa*)

P/(psia) (t^{sat}/°F)		líq. sat.	vap. sat.	TEMPERATURA: t (°F) 700	750	800	900	1000	1100	1200
725 (507.01)	V	0.0206	0.6318	0.8729	0.9240	0.9732	1.068	1.159	1.249	1.337
	U	493.5	1116.5	1227.0	1249.9	1272.0	1315.3	1358.1	1401.3	1444.9
	H	496.3	1201.3	1344.1	1373.8	1402.6	1458.5	1513.7	1568.8	1624.3
	S	0.6975	1.4268	1.5624	1.5876	1.6109	1.6536	1.6927	1.7293	1.7638
750 (510.84)	V	0.0207	0.6095	0.8409	0.8907	0.9386	1.031	1.119	1.206	1.292
	U	498.0	1116.1	1225.8	1248.9	1271.2	1314.6	1357.6	1400.8	1444.5
	H	500.9	1200.7	1342.5	1372.5	1401.5	1457.6	1512.9	1568.2	1623.8
	S	0.7022	1.4232	1.5577	1.5830	1.6065	1.6494	1.6886	1.7252	1.7598
775 (514.57)	V	0.0208	0.5886	0.8109	0.8595	0.9062	0.9957	1.082	1.166	1.249
	U	502.4	1115.6	1224.6	1247.9	1270.3	1313.9	1357.0	1400.3	1444.1
	H	505.4	1200.1	1340.9	1371.2	1400.3	1456.7	1512.2	1567.6	1623.2
	S	0.7067	1.4197	1.5530	1.5786	1.6022	1.6453	1.6846	1.7213	1.7559
800 (518.21)	V	0.0209	0.5690	0.7828	0.8303	0.8759	0.9631	1.047	1.129	1.209
	U	506.7	1115.2	1223.4	1246.9	1269.5	1313.2	1356.4	1399.8	1443.7
	H	509.8	1199.4	1339.3	1369.8	1399.1	1455.8	1511.4	1566.9	1622.7
	S	0.7111	1.4163	1.5484	1.5742	1.5980	1.6413	1.6807	1.7175	1.7522
825 (521.76)	V	0.0210	0.5505	0.7564	0.8029	0.8473	0.9323	1.014	1.094	1.172
	U	510.9	1114.6	1222.2	1245.9	1268.6	1312.6	1355.9	1399.3	1443.3
	H	514.1	1198.7	1337.7	1368.5	1398.0	1454.9	1510.7	1566.3	1622.2
	S	0.7155	1.4129	1.5440	1.5700	1.5939	1.6374	1.6770	1.7138	1.7485
850 (525.24)	V	0.0211	0.5330	0.7315	0.7770	0.8205	0.9034	0.9830	1.061	1.137
	U	515.1	1114.1	1221.0	1244.9	1267.7	1311.9	1355.3	1398.9	1442.9
	H	518.4	1198.0	1336.0	1367.1	1396.8	1454.0	1510.0	1565.7	1621.6
	S	0.7197	1.4096	1.5396	1.5658	1.5899	1.6336	1.6733	1.7102	1.7450
875 (528.63)	V	0.0211	0.5165	0.7080	0.7526	0.7952	0.8762	0.9538	1.029	1.103
	U	519.2	1113.6	1219.7	1243.9	1266.9	1311.2	1354.8	1398.4	1442.5
	H	522.6	1197.2	1334.4	1365.7	1395.6	1453.1	1509.2	1565.1	1621.1
	S	0.7238	1.4064	1.5353	1.5618	1.5860	1.6299	1.6697	1.7067	1.7416
900 (531.95)	V	0.0212	0.5009	0.6858	0.7296	0.7713	0.8504	0.9262	0.9998	1.072
	U	523.2	1113.0	1218.5	1242.8	1266.0	1310.5	1354.2	1397.9	1442.0
	H	526.7	1196.4	1332.7	1364.3	1394.4	1452.2	1508.5	1564.4	1620.6
	S	0.7279	1.4032	1.5311	1.5578	1.5822	1.6263	1.6662	1.7033	1.7382

P (T)										
925 (535.21)	V	0.0213	0.4861	0.6648	0.7078	0.7486	0.8261	0.9001	0.9719	1.042
	U	527.1	1112.4	1217.2	1241.8	1265.1	1309.8	1353.6	1397.4	1441.6
	H	530.8	1195.6	1331.0	1362.9	1393.2	1451.2	1507.7	1563.8	1620.0
	S	0.7319	1.4001	1.5269	1.5539	1.5784	1.6227	1.6628	1.7000	1.7349
950 (538.39)	V	0.0214	0.4721	0.6449	0.6871	0.7272	0.8030	0.8753	0.9455	1.014
	U	531.0	1111.7	1216.0	1240.7	1264.2	1309.1	1353.1	1397.0	1441.2
	H	534.7	1194.7	1329.3	1361.5	1392.0	1450.3	1507.0	1563.2	1619.5
	S	0.7358	1.3970	1.5228	1.5500	1.5748	1.6193	1.6595	1.6967	1.7317
975 (541.52)	V	0.0215	0.4587	0.6259	0.6675	0.7068	0.7811	0.8518	0.9204	0.9875
	U	534.8	1111.1	1214.7	1239.7	1263.3	1308.5	1352.5	1396.5	1440.8
	H	538.7	1193.8	1327.6	1360.1	1390.8	1449.4	1506.2	1562.5	1619.0
	S	0.7396	1.3940	1.5188	1.5463	1.5712	1.6159	1.6562	1.6936	1.7286
1000 (544.58)	V	0.0216	0.4460	0.6080	0.6489	0.6875	0.7603	0.8295	0.8966	0.9621
	U	538.6	1110.4	1213.4	1238.6	1262.4	1307.8	1351.9	1396.0	1440.4
	H	542.6	1192.9	1325.9	1358.7	1389.6	1448.5	1505.4	1561.9	1618.4
	S	0.7434	1.3910	1.5149	1.5426	1.5677	1.6126	1.6530	1.6905	1.7256
1025 (547.58)	V	0.0217	0.4338	0.5908	0.6311	0.6690	0.7405	0.8083	0.8739	0.9380
	U	542.3	1109.7	1212.1	1237.5	1261.5	1307.1	1351.4	1395.5	1440.0
	H	546.4	1192.0	1324.2	1357.3	1388.4	1447.5	1504.7	1561.3	1617.9
	S	0.7471	1.3880	1.5110	1.5389	1.5642	1.6094	1.6499	1.6874	1.7226
1050 (550.53)	V	0.0218	0.4222	0.5745	0.6142	0.6515	0.7216	0.7881	0.8524	0.9151
	U	545.9	1109.0	1210.8	1236.5	1260.6	1306.4	1350.8	1395.0	1439.6
	H	550.1	1191.0	1322.4	1355.8	1387.2	1446.6	1503.9	1560.7	1617.4
	S	0.7507	1.3851	1.5072	1.5354	1.5608	1.6062	1.6469	1.6845	1.7197
1075 (553.43)	V	0.0219	0.4112	0.5589	0.5981	0.6348	0.7037	0.7688	0.8318	0.8932
	U	549.5	1108.3	1209.4	1235.4	1259.7	1305.7	1350.2	1394.6	1439.2
	H	553.9	1190.1	1320.6	1354.4	1386.0	1445.7	1503.2	1560.0	1616.8
	S	0.7543	1.3822	1.5034	1.5319	1.5575	1.6031	1.6439	1.6816	1.7169
1100 (556.28)	V	0.0220	0.4006	0.5440	0.5826	0.6188	0.6865	0.7505	0.8121	0.8723
	U	553.1	1107.5	1208.1	1234.3	1258.8	1305.0	1349.7	1394.1	1438.7
	H	557.5	1189.1	1318.8	1352.9	1384.7	1444.7	1502.4	1559.4	1616.3
	S	0.7578	1.3794	1.4996	1.5284	1.5542	1.6000	1.6410	1.6787	1.7141
1125 (559.07)	V	0.0220	0.3904	0.5298	0.5679	0.6035	0.6701	0.7329	0.7934	0.8523
	U	556.6	1106.8	1206.7	1233.2	1257.8	1304.3	1349.1	1393.6	1438.3
	H	561.2	1188.0	1317.0	1351.4	1383.5	1443.8	1501.7	1558.8	1615.8
	S	0.7613	1.3766	1.4959	1.5250	1.5509	1.5970	1.6381	1.6759	1.7114

Apéndice G

Diagramas termodinámicos

Figura G.1 Metano

Figura G.2 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a)

Se puede acceder a extensas tablas de información para el 1,1,1,2-tetrafluoroetano, refrigerante (HFC-134a), en la dirección:

http://www.dupont.com/suva/na/usa/literature/thermoprop/index.html

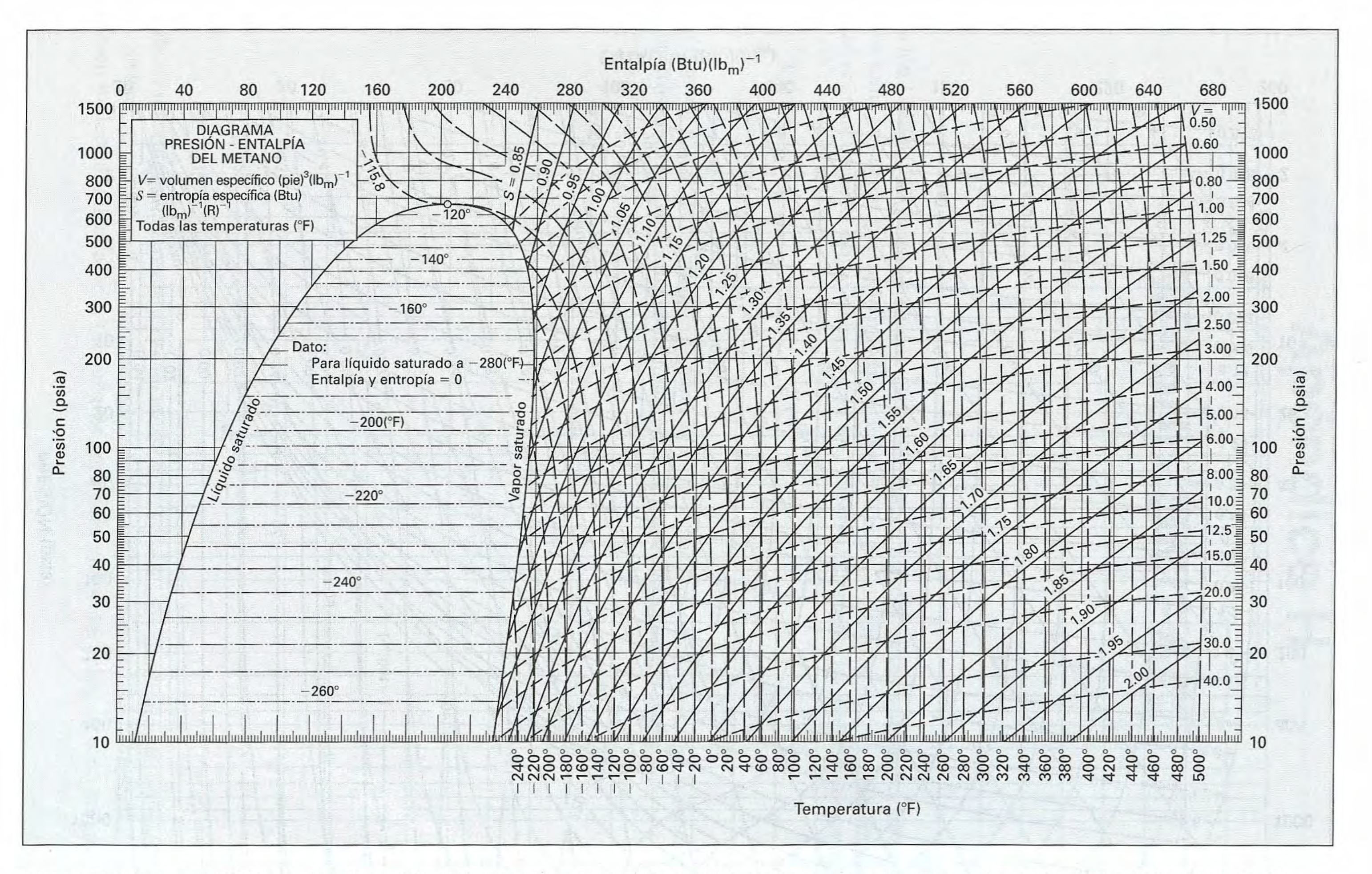


Figura G.1: Diagrama *P H* para el metano. (*Reproducido con autorización de la Shell Development Company, Copyright 1945*. Publicado por C. S. Matthews y C. O. Hurd, *Trans. AIChE*, vol. 42, pp. 55-78, 1946.)

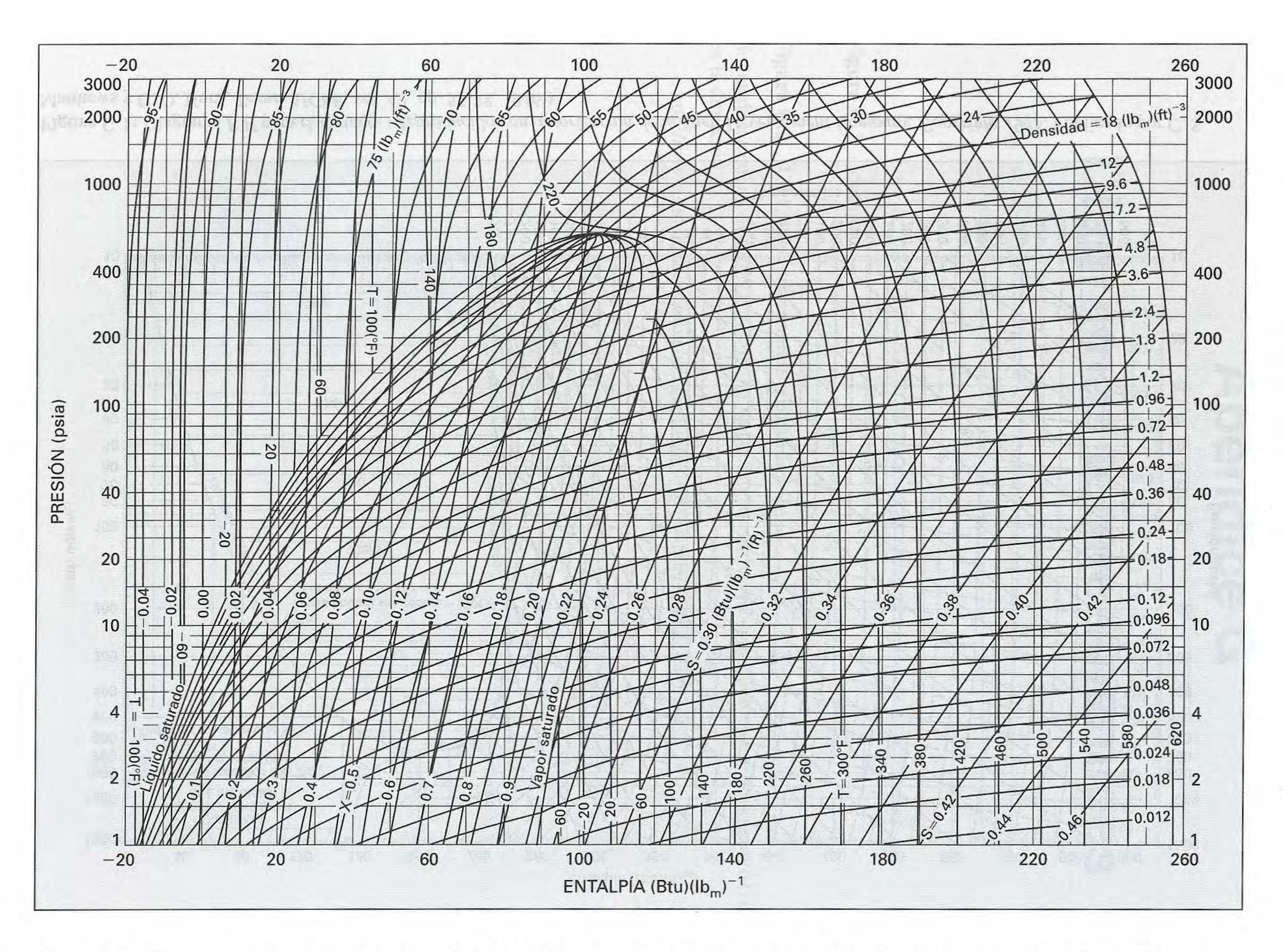


Figura G.2: Diagrama *P H* para el tetrafluoroetano (HFC-134a). (*Reproducido con autorización del ASHRAE Handbook:Fundamentals*, p.17.28, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc., Atlanta, 1993.)

Apéndice H

Método UNIFAC

La ecuación UNIQUAC[1] considera a $g \equiv G^E / RT$ formada por dos partes aditivas; un término *combinatorio* g^C que toma en cuenta el tamaño molecular y las diferencias de forma, y un término *residual* g^R (no una propiedad residual como se define en la sección 6.2) que toma en cuenta las interacciones moleculares:

$$g \equiv g^C + g^R \tag{H.1}$$

La función g^C contiene únicamente parámetros de especie pura, mientras que la función g^R incorpora dos parámetros *binarios* para cada par de moléculas. Para un sistema multicomponente,

$$g^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \tag{H.2}$$

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \tag{H.3}$$

donde

$$\Phi_i \equiv \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{H.4}$$

$$\theta_i \equiv \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{H.5}$$

El subíndice i identifica a la especie y j es un índice ficticio; todas las sumatorias se realizan sobre todas las especies. Se hace notar que $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$; sin embargo, cuando $i = j$, entonces $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$. En estas ecuaciones, r_i (un volumen molecular relativo) y q_i (un área de superficie molecular relativa) son parámetros de especie

[1] D. S. Abrams y J. M. Prausnitz, *AIChEJ.*, vol. 21, pp. 116-128, 1975.

pura. La influencia de la temperatura sobre g entra a través de los parámetros de interacción τ_{ji} de la ecuación (H.3), que dependen de la temperatura:

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-\left(u_{ji} - u_{ii}\right)}{RT} \tag{H.6}$$

Los parámetros para la ecuación UNIQUAC son, por lo tanto, valores de $(u_{ji} - u_{ii})$.

Se puede encontrar una expresión para el $\ln\gamma_i$ aplicando la ecuación (11.96) a la ecuación UNIQUAC para g [ecuaciones (H.1) a la (H.3)]. El resultado se plasma en las siguientes ecuaciones:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{H.7}$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \tag{H.8}$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \tag{H.9}$$

donde, adicionalmente a las ecuaciones (H.5) y (H.6),

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{H.10}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{H.11}$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \tag{H.12}$$

De nuevo, el subíndice i identifica a la especie y j y l son índices ficticios. Todas las sumatorias se realizan sobre todas las especies, y $\tau_{ij} = 1$ para $i = j$. Se pueden encontrar valores para los parámetros $(u_{ij} - u_{jj})$ por medio de una regresión de la información en el EVL binario, pudiéndose encontrar en Gmehling y colaboradores.[2]

El método UNIFAC para la estimación de los coeficientes de actividad[3] depende del concepto de que una mezcla líquida pueda ser considerada como una solución de las unidades estructurales de las que se forman las moléculas, más que una solución de las moléculas mismas. Estas unidades estructurales se llaman *subgrupos,* y algunas de ellas se listan en la segunda columna de la tabla H.l. Un número, designado k, identifica cada subgrupo. El volumen relativo R_k y el área superficial relativa Q_k son propiedades de los subgrupos, y sus valores se listan en las columnas 4 y 5 de la tabla H.l. También se muestran (columnas 6 y 7) ejemplos de especies moleculares y sus subgrupos que lo constituyen. Cuando es posible construir una molécula a partir de más de un conjunto de subgrupos, el conjunto que contiene el menor número de subgrupos *diferentes* es el correcto. La gran ventaja del método UNIFAC es que un número relativamente pequeño de subgrupos se combina para formar un número muy grande de moléculas.

[2] J. Gmehling, U. Onken y W. Arlt, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Chemistry Data Series, vol. I, partes 1-8, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1974-1990.

[3] Aa. Fredenslund, R. L. Jones y J. M. Prausnitz, *AIChEJ.*, vol. 21, pp. 1086-1099, 1975.

Tabla H.1: Parámetros del subgrupo de EVL-UNIFAC†

Grupo principal	Subgrupo	k	R_k	Q_k	Ejemplos de moléculas y sus grupos constituyentes	
1 "CH_2"	CH_3	1	0.9011	0.848	n-Butano:	$2CH_3, 2CH_2$
	CH_2	2	0.6744	0.540	Isobutano:	$3CH_3, 1CH$
	CH	3	0.4469	0.228	2,2-Dimetil	
	C	4	0.2195	0.000	propano	$4CH_3, 1C$
3 "ACH" (AC = carbono aromático)	ACH	10	0.5313	0.400	Benceno:	6ACH
4 "$ACCH_2$"	$ACCH_3$	12	1.2663	0.968	Tolueno:	5ACH, $1ACCH_3$
	$ACCH_2$	13	1.0396	0.660	Etilbenceno:	$1CH_3$, 5ACH, $1ACCH_2$
5 "OH"	OH	15	1.0000	1.200	Etanol:	$1CH_3, 1CH_2$, 1OH
7 "H_2O"	H_2O	17	0.9200	1.400	Agua:	$1H_2O$
9 "CH_2CO"	CH_3CO	19	1.6724	1.488	Acetona:	$1CH_3CO, 1CH_3$
	CH_2CO	20	1.4457	1.180	3-Pentanona:	$2CH_3, 1CH_2CO, 1CH_2$
13 "CH_2O"	CH_3O	25	1.1450	1.088	Dimetil eter:	$1CH_3, 1CH_3O$
	CH_2O	26	0.9183	0.780	Dietil eter:	$2CH_3, 1CH_2, 1CH_2O$
	CH–O	27	0.6908	0.468	Éter diisopropílico:	$4CH_3$, 1CH, 1CH–O
15 "CNH"	CH_3NH	32	1.4337	1.244	Dimetilamina:	$1CH_3, 1CH_3NH$
	CH_2NH	33	1.2070	0.936	Dietilamina:	$2CH_3, 1CH_2, 1CH_2NH$
	CHNH	34	0.9795	0.624	Diisopropilamina:	$4CH_3$, 1CH, 1CHNH
19 "CCN"	CH_3CN	41	1.8701	1.724	Acetonitrilo:	$1CH_3CN$
	CH_2CN	42	1.6434	1.416	Propionitrilo:	$1CH_3, 1CH_2CN$

† H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

Los coeficientes de actividad no sólo dependen de las propiedades de los subgrupos R_k y Q_k, sino también de las interacciones de los subgrupos. En este caso, los subgrupos similares se asignan a un grupo principal, como se muestra en las primeras dos columnas de la tabla H.l. Las designaciones de los grupos principales, como "CH_2", "ACH", etc., son únicamente descriptivas. Todos los subgrupos pertenecientes al mismo grupo principal se consideran idénticos en relación con las interacciones de grupo. Por tanto, los parámetros que caracterizan las interacciones de grupo se identifican con pares de grupos *principales*. La tabla H.2 proporciona valores de los parámetros a_{mk} para algunos de estos pares.

El método UNIFAC se basa en la ecuación UNIQUAC, para la cual los coeficientes de actividad se obtienen con la ecuación H.7. Cuando se aplica a una solución de grupos, las ecuaciones H.8 y H.9 se escriben:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \qquad \text{(H.13)}$$

Tabla H.2: Parámetros de interacción de EVL-UNIFAC, a_{mk}, en kelvin[†]

	1	3	4	5	7	9	13	15	19
1 CH_2	0.00	61.13	76.50	986.50	1,318.00	476.40	251.50	255.70	597.00
3 ACH	−11.12	0.00	167.00	636.10	903.80	25.77	32.14	122.80	212.50
4 $ACCH_2$	−69.70	−146.80	0.00	803.20	5,695.00	−52.10	213.10	−49.29	6,096.00
5 OH	156.40	89.60	25.82	0.00	353.50	84.00	28.06	42.70	6.712
7 H_2O	300.00	362.30	377.60	−229.10	0.00	−195.40	540.50	168.00	112.60
9 CH_2CO	26.76	140.10	365.80	164.50	472.50	0.00	−103.60	−174.20	481.70
13 CH_2O	83.36	52.13	65.69	237.70	−314.70	191.10	0.00	251.50	−18.51
15 CNH	65.33	−22.31	223.00	−150.00	−448.20	394.60	−56.08	0.00	147.10
19 CCN	24.82	−22.97	−138.40	185.40	242.80	−287.50	38.81	−108.50	0.00

[†] H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \tag{H.14}$$

Las cantidades J_i y L_i aún se dan por las ecuaciones (H.10) y (H.11). Además, las siguientes definiciones son aplicables:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \tag{H.15}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{H.16}$$

$$e_{ki} = \frac{\nu_k^{(i)} Q_k}{q_i} \tag{H.17}$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \tag{H.18}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \tag{H.19}$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \tag{H.20}$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \tag{H.21}$$

El subíndice i identifica a la especie y j es un índice ficticio que recorre todas las especies. El subíndice k identifica los subgrupos y m es un índice ficticio que recorre todos los subgrupos. La cantidad $\nu_k^{(i)}$ es el número de subgrupos del tipo k en una molécula de especie i. Los valores de los parámetros de subgrupo R_k y Q_k, así como los parámetros a_{mk} de interacción de grupo, se obtienen en tablas de la literatura. Las tablas H.1 y H.2 muestran algunos valores de los parámetros; se conservan las designaciones numéricas de las tablas completas.[4]

Las ecuaciones del método UNIFAC se presentan en este caso en una forma conveniente para la programación en computadora. En el siguiente ejemplo se realiza un conjunto de cálculos a mano para demostrar su aplicación.

Ejemplo H.1

Para el sistema binario dietilamina(1)/*n*-heptano(2) a 308.15 K, encuentre γ_1 y γ_2 cuando $x_1 = 0.4$ y $x_2 = 0.6$.

[4] H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller y J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

Solución H.1

Los subgrupos involucrados se indican a través de las fórmulas químicas:

$$CH_3–CH_2NH–CH_2–CH_3(1)/CH_3–(CH_2)_5–CH_3(2)$$

La siguiente tabla muestra los subgrupos, sus números de identificación k, los valores de los parámetros R_k y Q_k (de la tabla H.1) y los números de cada subgrupo en cada molécula:

	k	R_k	Q_k	$\nu_k^{(1)}$	$\nu_k^{(2)}$
CH_3	1	0.9011	0.848	2	2
CH_2	2	0.6744	0.540	1	5
CH_2NH	33	1.2070	0.936	1	0

Por la ecuación (H.15),

$$r_1 = (2)(0.9011) + (1)(0.6744) + (1)(1.2070) = 3.6836$$

De manera similar, $r_2 = (2)(0.9011) + (5)(0.6744) = 5.1742$

De igual manera, por medio de la ecuación (H.16),

$$q_1 = 3.1720 \qquad \text{y} \qquad q_2 = 4.3960$$

Los valores r_i y q_i son propiedades moleculares, independientes de su composición. La sustitución de los valores conocidos en la ecuación (H.17) genera la siguiente tabla para e_{ki}:

	e_{ki}	
k	$i = 1$	$i = 2$
1	0.5347	0.3858
2	0.1702	0.6142
33	0.2951	0.0000

Los siguientes parámetros de interacción se obtienen de la tabla H.2:

$$a_{1,1} = a_{1,2} = a_{2,1} = a_{2,2} = a_{33,33} = 0 \text{ K}$$
$$a_{1,33} = a_{2,33} = 255.7 \text{ K}$$
$$a_{33,1} = a_{33,2} = 65.33 \text{ K}$$

Cuando se sustituyen estos valores en la ecuación (H.21) con $T = 308.15$ K, resulta

$$\tau_{1,1} = \tau_{1,2} = \tau_{2,1} = \tau_{2,2} = \tau_{33,33} = 1$$
$$\tau_{1,33} = \tau_{2,33} = 0.4361$$
$$\tau_{33,1} = \tau_{33,2} = 0.8090$$

Aplicando la ecuación (H.18), se obtienen los valores de β_{ik} mostrados en la siguiente tabla:

	β_{ik}		
i	$k = 1$	$k = 2$	k = 33
1	0.9436	0.9436	0.6024
2	1.0000	1.0000	0.4360

La sustitución de estos resultados en la ecuación (H.19) produce:

$$\theta_1 = 0.4342 \qquad \theta_2 = 0.4700 \qquad \theta_3 = 0.0958$$

y, por medio de la ecuación (H.20),

$$s_1 = 0.9817 \qquad s_2 = 0.9817 \qquad s_3 = 0.4901$$

Ahora es posible calcular los coeficientes de actividad. De la ecuación (H.13),

$$\ln \gamma_1^C = -0.0213 \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_2^C = -0.0076$$

y por medio de la ecuación (H.14),

$$\ln \gamma_1^R = 0.1463 \qquad \text{y} \qquad \ln \gamma_2^R = 0.0537$$

Finalmente, de la ecuación (H.7) se obtiene:

$$\gamma_1 = 1.133 \qquad \text{y} \qquad \gamma_2 = 1.047$$

Apéndice I

Método de Newton

El método de Newton es un procedimiento para la solución numérica de ecuaciones algebraicas, aplicable a cualquier número M de tales ecuaciones que se expresen como funciones de M variables.

Primero considere una sola ecuación $f(X) = 0$, en la cual $f(X)$ es una función de la variable única X. La finalidad es encontrar una raíz de esta ecuación, es decir, el valor de X para el cual la función es cero. La figura I.1 ilustra una función simple; se presenta una sola raíz, en el punto donde la curva atraviesa el eje de las X. Cuando no es posible obtener en forma directa la raíz,[1] se utiliza un procedimiento numérico, como el método de Newton.

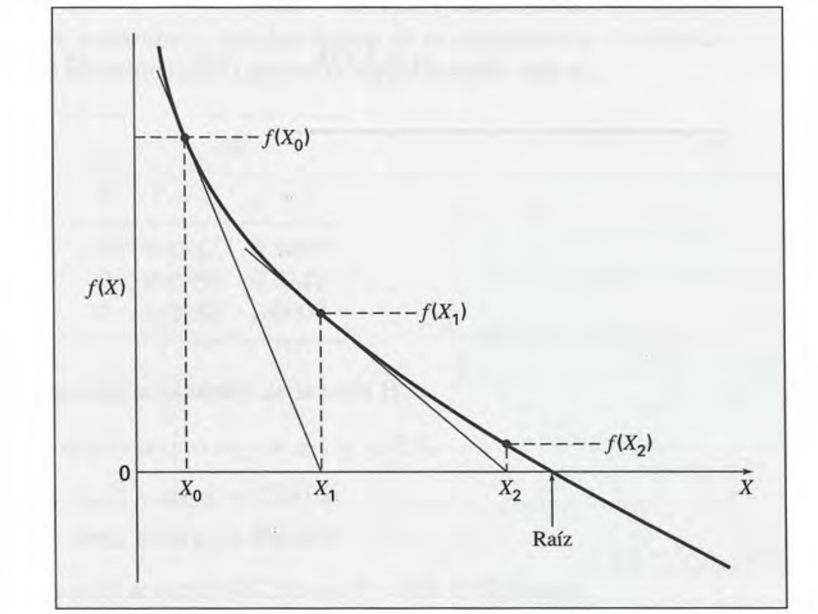


Figura I.1: Método de Newton aplicado a una función simple.

[1] Por ejemplo, cuando $e^X + X^2 + 10 = 0$.

La figura I.1 ilustra la forma de aplicar el método de Newton. En la proximidad a un valor arbitrario $X = X_0$, la función $f(X)$ se puede aproximar por medio de una línea tangente trazada en $X = X_0$. La ecuación de la línea tangente viene dada por la relación lineal:

$$g(X) = f(X_0) + \left[\frac{d\, f(X)}{dX}\right]_{X=X_0} (X - X_0)$$

donde $g(X)$ es el valor de la ordenada en X, como muestra la figura I.1. La raíz de esta ecuación se encuentra ajustando $g(X) = 0$ y resolviendo para X; el valor resultante es X_1, como se indica en la misma figura. Ya que la función real no es lineal, ésta no es la raíz de $f(X)$. Sin embargo, dicho valor se halla más cerca de la raíz que el valor inicial X_0. Ahora la función $f(X)$ se aproxima mediante una segunda línea, tangente a la curva en $X = X_1$, y se repite el procedimiento, conduciendo esta aproximación lineal a una raíz en X_2, un valor todavía más cercano a la raíz de $f(X)$. El resultado puede aproximarse a esta raíz tanto corno se desee, por medio de aproximaciones lineales sucesivas de la función original. La fórmula general para la iteración es:

$$f(X_n) + \left[\frac{d\, f(X)}{dX}\right]_{X=X_n} \Delta X_n = 0 \tag{I.1}$$

donde

$$\Delta X_n \equiv X_{n+1} - X_n \qquad \text{o} \qquad X_{n+1} = X_n + \Delta X_n$$

La ecuación (1.1), escrita para iteraciones sucesivas ($n = 0, 1, 2, \ldots$), genera valores sucesivos de ΔX_n y valores sucesivos de $f(X_n)$. El proceso comienza con un valor inicial X_0 y continúa hasta que ΔX_n o $f(X_n)$ se aproximan a cero dentro de una tolerancia previamente establecida.

El método de Newton se extiende sin dificultad a la solución de ecuaciones simultáneas. Para el caso de dos ecuaciones con dos incógnitas, supóngase que $f_{\text{I}} \equiv f_{\text{I}}(X_{\text{I}}, X_{\text{II}})$ y $f_{\text{II}} \equiv f_{\text{II}}(X_{\text{I}}, X_{\text{II}})$ representan dos funciones, los valores de las cuales dependen de las dos variables X_{I} y X_{II}. La finalidad es encontrar los valores de X_{I} y X_{II} para los cuales ambas funciones sean cero. En analogía con la ecuación (I.1), se escribe:

$$f_{\text{I}} + \left(\frac{\partial f_{\text{I}}}{\partial X_{\text{I}}}\right) \Delta X_{\text{I}} + \left(\frac{\partial f_{\text{I}}}{\partial X_{\text{II}}}\right) \Delta X_{\text{II}} = 0 \tag{I.2a}$$

$$f_{\text{II}} + \left(\frac{\partial f_{\text{II}}}{\partial X_{\text{I}}}\right) \Delta X_{\text{I}} + \left(\frac{\partial f_{\text{II}}}{\partial X_{\text{II}}}\right) \Delta X_{\text{II}} = 0 \tag{I.2b}$$

Estas ecuaciones difieren de la ecuación (I.1) en que la derivada simple se reemplaza por dos derivadas parciales, que reflejan la rapidez de cambio de cada función respecto a cada una de las dos variables. Para la iteración n, las dos funciones f_{I} y f_{II} y sus derivadas se evalúan en $X = X_n$ a partir de las expresiones proporcionadas, y las ecuaciones (I.2a) e (I.2b) se resuelven simultáneamente para ΔX_{I} y ΔX_{II}. Éstas son específicas para la iteración en particular, y conduce a nuevos valores de X_{I} y X_{II}, que se aplican a la siguiente iteración:

$$X_{\text{I}_{n+1}} = X_{\text{I}_n} + \Delta X_{\text{I}_n} \qquad \text{y} \qquad X_{\text{II}_{n+1}} = X_{\text{II}_n} + \Delta X_{\text{II}_n}$$

El proceso iterativo apoyado en las ecuaciones (I.2) comienza con los valores iniciales para X_{I} y X_{II}, y continúa hasta que los incrementos ΔX_{I} y ΔX_{II} o los valores calculados de f_{I} y f_{II} se aproximan a cero.

Las ecuaciones (I.2) pueden generalizarse para aplicarlas a un sistema de M ecuaciones con M incógnitas; el resultado para cada iteración es:

$$f_K + \sum_{J=\mathrm{I}}^{M} \left(\frac{\partial f_K}{\partial X_J} \right) \Delta X_J = 0 \qquad (K = \mathrm{I},\ \mathrm{II},\ \ldots,\ M) \tag{I.3}$$

con

$$X_{J_{n+1}} = X_{J_n} + \Delta X_{J_n} \qquad (J = \mathrm{I},\ \mathrm{II},\ \ldots,\ M)$$

El método de Newton es muy adecuado para su aplicación en equilibrios de reacciones múltiples. En forma ilustrativa, se resuelven las ecuaciones (A) y (B) del ejemplo 13.13 para el caso con $T = 1\,000$ K. De estas ecuaciones, con los valores conocidos para K_a y K_b para 1 000 K y con $P/P° = 20$, se encuentran las funciones:

$$f_a = 4.0879\,\varepsilon_a^2 + \varepsilon_b^2 + 4.0879\,\varepsilon_a\varepsilon_b + 0.2532\,\varepsilon_a - 0.0439\,\varepsilon_b - 0.1486 \tag{A}$$

y

$$f_b = 1.12805\,\varepsilon_b^2 + 2.12805\,\varepsilon_a\varepsilon_b - 0.12805\,\varepsilon_a + 0.3048\,\varepsilon_b - 0.4328 \tag{B}$$

Las ecuaciones (I.2) se escriben en este caso como:

$$f_a + \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_a} \right) \Delta\varepsilon_a + \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_b} \right) \Delta\varepsilon_b = 0 \tag{C}$$

$$f_b + \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_a} \right) \Delta\varepsilon_a + \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_b} \right) \Delta\varepsilon_b = 0 \tag{D}$$

El procedimiento de resolución comienza con la elección de valores iniciales para ε_a y ε_b. Se obtienen valores numéricos para f_a y f_b, y para sus derivadas, a partir de las ecuaciones (A) y (B). La sustitución de estos valores en las ecuaciones (C) y (D) lleva a dos ecuaciones lineales, las cuales se resuelven fácilmente para las incógnitas $\Delta\varepsilon_a$ y $\Delta\varepsilon_b$. Esto produce nuevos valores de ε_a y ε_b, con los cuales se puede realizar una segunda iteración. El proceso continúa hasta que $\Delta\varepsilon_a$ y $\Delta\varepsilon_b$ o f_a y f_b se aproximan a cero.

Al establecerse $\varepsilon_a = 0.1$ y $\varepsilon_b = 0.7$ como valores iniciales,[2] se obtienen los valores iniciales de f_a y f_b y sus derivadas, a partir de las ecuaciones (A) y (B):

$$f_a = 0.6630 \qquad \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_a} \right) = 3.9230 \qquad \left(\frac{\partial f_a}{\partial \varepsilon_b} \right) = 1.7648$$

$$f_b = 0.4695 \qquad \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_a} \right) = 1.3616 \qquad \left(\frac{\partial f_b}{\partial \varepsilon_b} \right) = 2.0956$$

Estos valores se sustituyen en las ecuaciones (C) y (D) para dar:

$$0.6630 + 3.9230\,\Delta\varepsilon_a + 1.7648\,\Delta\varepsilon_b = 0$$

$$0.4695 + 1.3616\,\Delta\varepsilon_a + 2.0956\,\Delta\varepsilon_b = 0$$

Los valores de los incrementos que satisfacen estas ecuaciones son:

$$\Delta\varepsilon_a = -0.0962 \qquad \text{y} \qquad \Delta\varepsilon_b = -0.1614$$

[2] Estos valores se encuentran dentro de los límites, $-0.5 \leq \varepsilon_a \leq 0.5$ y $0 \leq \varepsilon_b \leq 1.0$, señalados en el ejemplo 13.13.

De los cuales,

$$\varepsilon_a = 0.1 - 0.0962 = 0.0038 \qquad \text{y} \qquad \varepsilon_b = 0.7 - 0.1614 = 0.5386$$

Estos valores son la base para una segunda iteración, y el proceso continúa hasta presentar los siguientes resultados:

n	ε_a	ε_b	$\Delta\varepsilon_a$	$\Delta\varepsilon_b$
0	0.1000	0.7000	−0.0962	−0.1614
1	0.0038	0.5386	−0.0472	−0.0094
2	−0.0434	0.5292	−0.0071	0.0043
3	−0.0505	0.5335	−0.0001	0.0001
4	−0.0506	0.5336	0.0000	0.0000

La convergencia es evidentemente rápida. Es más, cualquier valor inicial razonable conduce a la convergencia hacia las mismas respuestas.

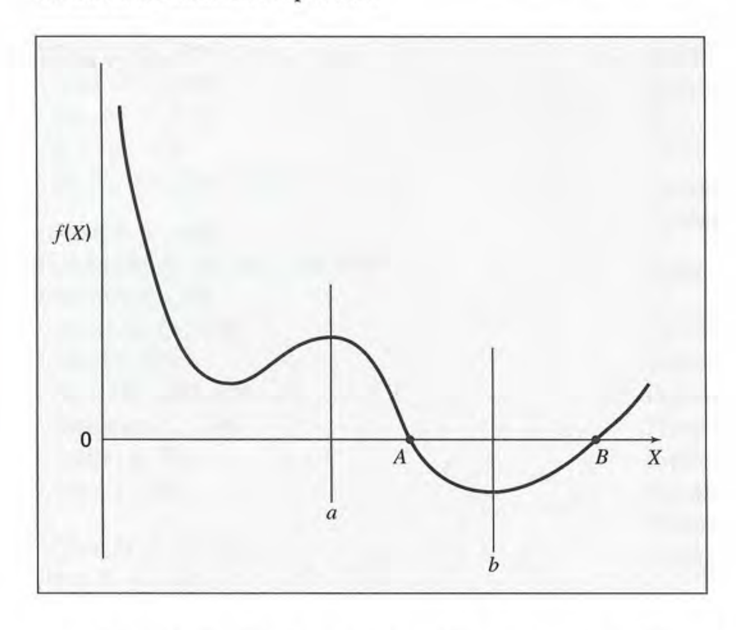


Figura I.2: Búsqueda de las raíces de una función que son la solución.

Con el método de Newton, pueden presentarse problemas de convergencia cuando al menos una de las funciones tiene valores extremos (máximos o mínimos). La figura I.2 ilustra este caso para una única ecuación. La función tiene dos raíces, en los puntos A y B. Si se aplica el método de Newton con un valor inicial de X menor que a, aunque un intervalo muy pequeño de valores de X produce convergencia en cada raíz, para la mayoría de los valores no hay convergencia, y no se encuentra ninguna de las raíces. Con un valor inicial de X entre a y b, converge a la raíz A únicamente si el valor es lo suficientemente cercano a A. Con un valor inicial de X a la derecha de b, converge a la raíz B. En estos casos, se puede encontrar un valor inicial adecuado por medio de ensayo, o representando gráficamente la función para determinar su comportamiento.



Índice de autores



Índice analítico







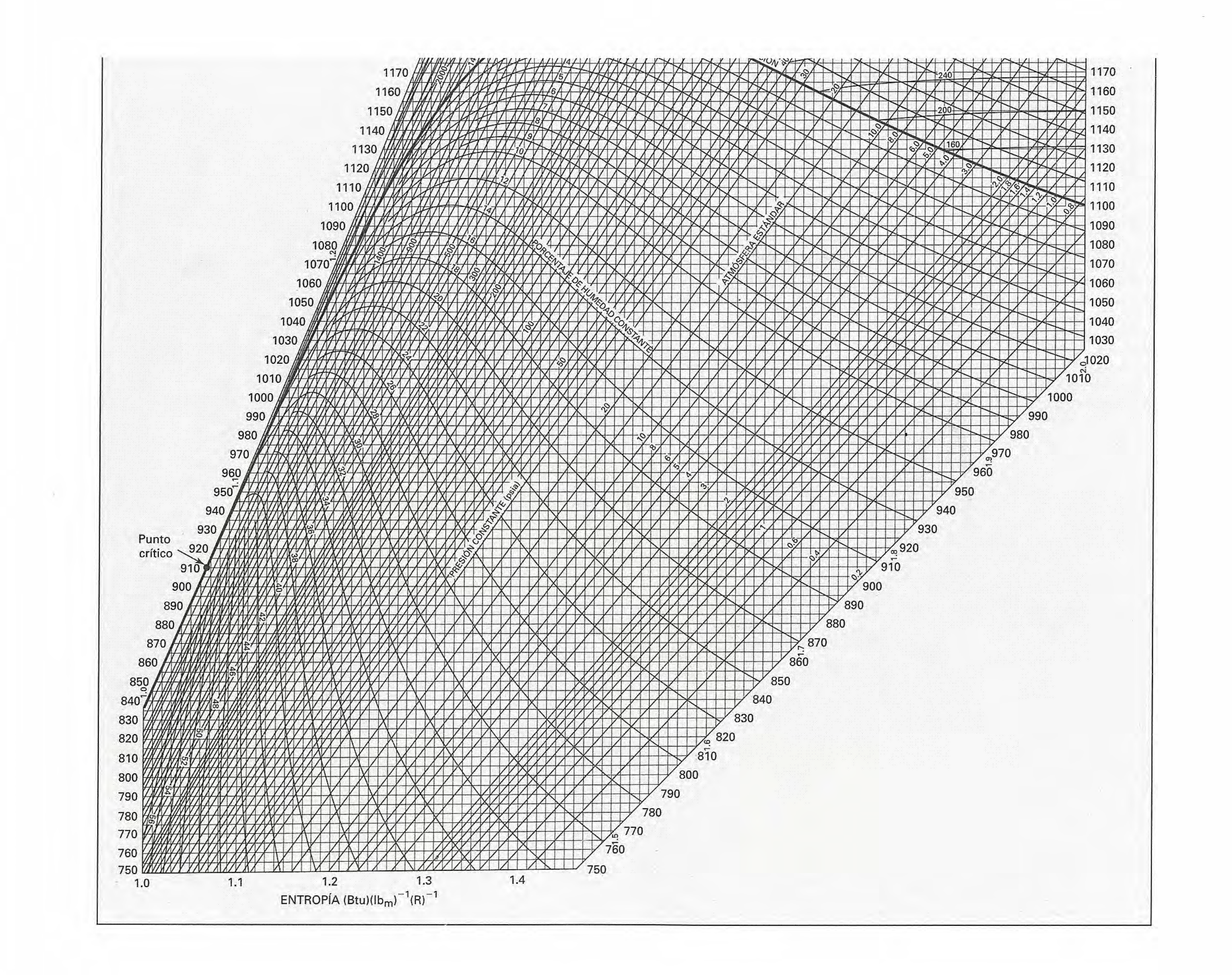
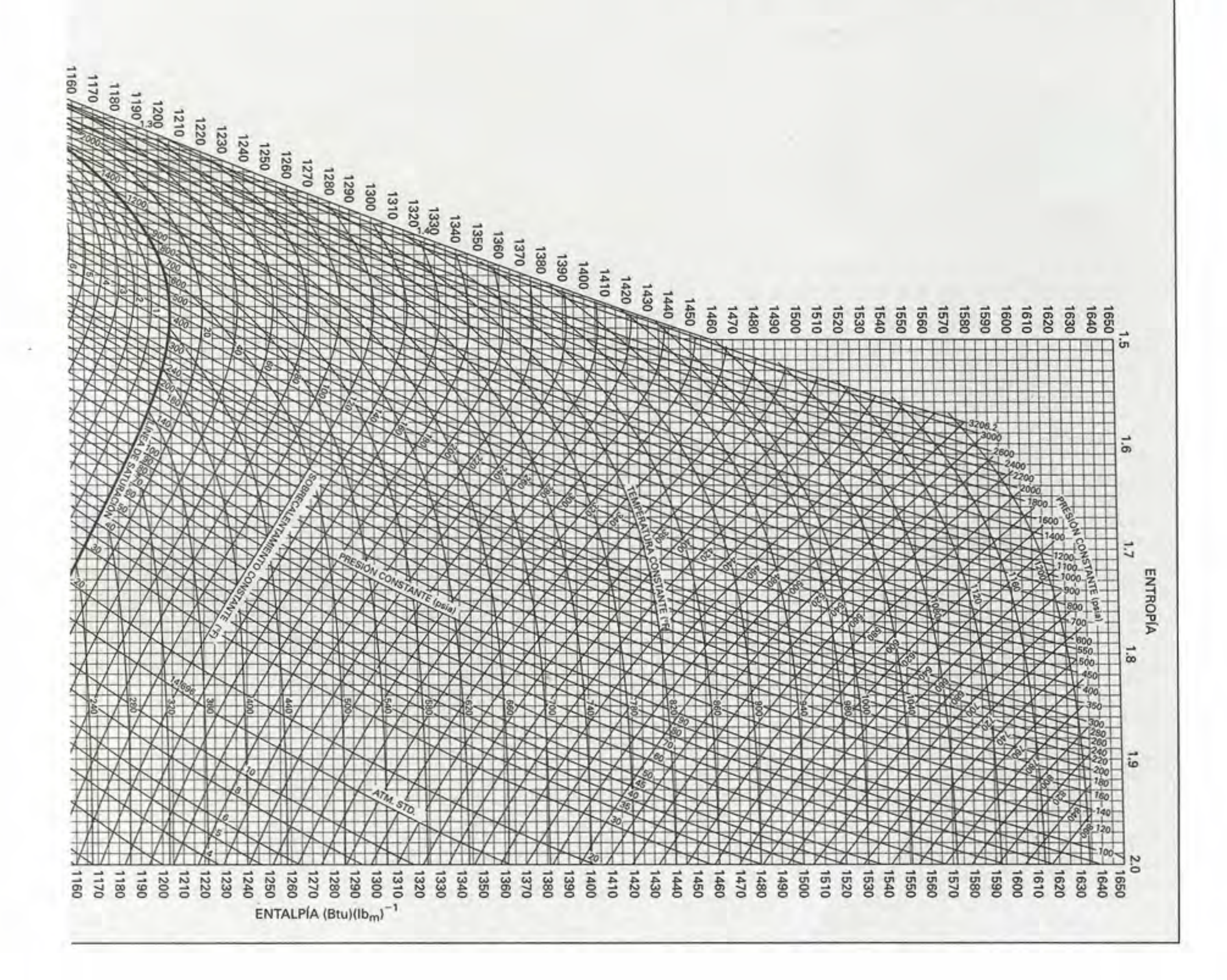

Punto crítico
ATMÓSFERA ESTÁNDAR
PORCENTAJE DE HUMEDAD CONSTANTE
PRESIÓN CONSTANTE (psia)
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
ENTROPÍA $(Btu)(lb_m)^{-1}(R)^{-1}$

Diagrama de Mollier para vapor.

(Reproducido con permiso de "Steam Tables: Properties of Saturated and Superheated Steam", copyright 1940, Combustion Engineering, Inc.)



La séptima edición de *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química* es una presentación comprensible del tema de la termodinámica desde la perspectiva de la Ingeniería Química. El texto proporciona una extensa cobertura de los principios de la termodinámica y detalla su aplicación a los procesos químicos. Los capítulos están organizados de manera lógica e incluyen múltiples ilustraciones realistas, ejemplos y problemas de final de capítulo. Se requieren de una diligencia y motivación razonables por parte del lector para comprender los conceptos, pero se han hecho todos los esfuerzos para facilitar el proceso de aprendizaje.

Aunque el libro está dirigido principalmente a los estudiantes, sus contenidos lo convierten en una fuente útil tanto para cursos de licenciatura como para referencias a nivel profesional.

Algunas características notables en esta séptima edición:

- De los más de 740 problemas de final de capítulo, el 20% son nuevos en esta edición.
- El libro se puede adaptar para cursos de uno o dos semestres, y el material puede ser escogido para adaptarse a las restricciones curriculares.
- Se brinda una cobertura comprensible sobre materiales de importancia especial para los ingenieros químicos, incluyendo aplicaciones para ecuaciones de estado, equilibrio en las reacciones químicas y equilibrio de fases.
- El tratamiento del tema fundamental, aunque difícil, del equilibrio de fases progresa desde una discusión cualitativa hasta modelos simples de equilibrio líquido/vapor, y hasta aplicaciones más avanzadas y especializadas.
- El capítulo final es una introducción independiente a la termodinámica molecular.

McGraw-Hill Interamericana

The McGraw-Hill Companies

ISBN-13: 978-970-10-6147-3
ISBN-10: 970-10-6147-0

EAN 9 789701 061473 00000